

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/000701

International filing date: 20 January 2005 (20.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-022930
Filing date: 30 January 2004 (30.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 March 2005 (17.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

26.1.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 1 月 3 0 日
Date of Application:

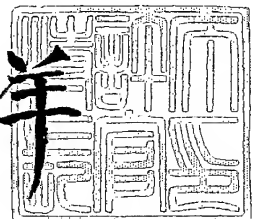
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 2 2 9 3 0
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 2 2 9 3 0]

出 願 人 三井化学株式会社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 3 月 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 P0002957
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08F 8/08
C08L 23/04
C08L 23/26

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内
【氏名】 永井 直

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内
【氏名】 中井 一宙

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内
【氏名】 礪川 素朗

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内
【氏名】 中塚 史郎

【特許出願人】
【識別番号】 000005887
【氏名又は名称】 三井化学株式会社
【代表者】 中西 宏幸

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 005278
【納付金額】 21,000円

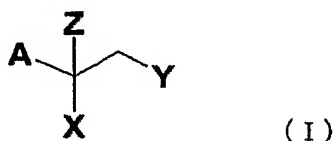
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

一般式 (I) で示されるビシナル置換型官能基含有重合体。

【化 1】



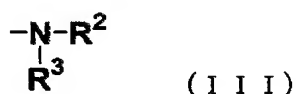
(式中、A は、エチレン単独、エチレンと炭素数 3 ~ 20 の α -オレフィン、または炭素数が 3 ~ 20 の α -オレフィン単独の重合により形成される基であり、GPC による重量平均分子量が 400 ~ 500000 のものを表し、Z は水素原子、アルキル基、アラルキル基を表す。X、Y は、一方が水酸基、ポリアルキレングリコール基またはアシルオキシ基を表し、他方は下記一般式 (II)、一般式 (III)、一般式 (IV) のいずれかで示される基、シアノ基、カルボキシ基、エステル基またはアミド基を表し、X と Y は互いに結合して 5 員環を形成していてもよい。)

【化 2】



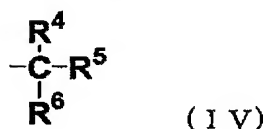
(式中、E は酸素原子または硫黄原子を表し、 R^1 は水素原子、炭化水素基、アシル基、ポリアルキレングリコール基を表す)

【化 3】



(式中、 R^2 、 R^3 は同一または相異なり、水素原子、炭化水素基、アシル基、ポリアルキレングリコール基を表す)

【化 4】



(式中、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^6$ は同一または相異なり、水素原子、炭化水素基、アシル基、シアノ基、カルボキシ基、エステル基、アミド基を表す)

【請求項 2】

請求項 1 記載のビシナル置換型官能基含有重合体を含むトナー用離型剤。

【請求項 3】

請求項 1 記載のビシナル置換型官能基含有重合体を含む顔料分散剤。

【請求項 4】

請求項 1 記載のビシナル置換型官能基含有重合体を含む塩化ビニル樹脂用滑剤。

【書類名】明細書

【発明の名称】ビシナル置換型官能基含有重合体及びその用途

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なビシナル置換型官能基含有重合体とその用途に関する。具体的には、エチレン単独、エチレンと α -オレフィン、または α -オレフィンの重合体であって、該オレフィンの重合により形成される基のGPCによる重量平均分子量が400～50000であり、かつ末端に特定の官能基を有する新規な重合体、ならびにその用途に関する。

【背景技術】

【0002】

エチレン系重合体あるいは α -オレフィン重合体は、分子構造が非極性であり、他物質との親和性に乏しいため各種の官能基を導入することが試みられており、例えば、末端に官能基を導入した以下の重合体が報告されている。

(1) 片末端に二重結合を含有する液状エチレン系重合体または液状 α -オレフィン重合体の末端にマレイン酸等の炭素数3ないし10の不飽和カルボン酸類を結合した重合体（例えば特許文献1）、末端をエポキシ化変性した重合体（例えば特許文献2）、末端をヒドロキシル化変性した重合体（例えば特許文献3）、

(2) 片末端に二重結合を含有するシンジオタクティックな α -オレフィン重合体の末端をエポキシ化、ヒドロキシル化あるいはスルホン化変性した重合体（例えば特許文献4）

(3) 片末端に二重結合を含有するエチレン系重合体の末端をヒドロキシル化、エポキシ化、マレイン化、スルホン化、シリル化、ハロゲン化変性した重合体（例えば特許文献5および6）、

(4) 低分子量ポリエチレンの酸化により得られる片末端ヒドロキシル重合体から誘導される末端ハロゲン重合体、末端カルボキシル重合体、末端アミノ重合体等（例えば特許文献7）。

【0003】

これらの報告例の内、(1)から(3)の重合体群は、片末端に二重結合を含有する重合体の変性により得られる重合体であり、種々の用途に用いられているが、変性方法が限られていること、変性方法によっては官能基含有率が低いことなどから使用できる用途の範囲が限られていた。

【0004】

前記(4)の重合体群は、低分子量ポリエチレンの片末端ヒドロキシル化体の変性によって得られる重合体群であり、例えば、平均炭素数50までのポリエチレン末端を80～85%変性した第一級アルコールであるユニリン(Unilin、登録商標)等の化学変性により製造されるものが知られている。しかし、原料であるユニリンの分子量が比較的低分子量に限られていること、重合体がポリエチレンに限られていること等から使用範囲が限定されていた。

【特許文献1】特公平7-78098号公報

【特許文献2】特公平7-91338号公報

【特許文献3】特公平7-103181号公報

【特許文献4】US5252677

【特許文献5】特開2001-2731号公報

【特許文献6】特開2003-73412号公報

【特許文献7】特開平1-217007号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の課題は、重合体末端の隣接する二つの位置に特定の官能基を有する新規なビシナル置換型官能基含有重合体を提供することである。更に、本発明の課題は、該ビシナル

置換型官能基含有重合体を含む新規な材料を提供することである。

【課題を解決するための手段】

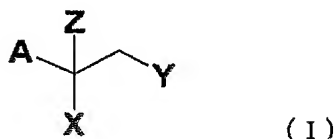
【0006】

本発明は、

(1) 一般式 (I) で示されるビシナル置換型官能基含有重合体、

【0007】

【化1】

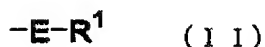


【0008】

(式中、Aは、エチレン単独、エチレンと炭素数3～20の α -オレフィン、または炭素数が3～20の α -オレフィン単独の重合により形成される基であり、GPCによる重量平均分子量が400～500000のものを表し、Zは水素原子、アルキル基、アラルキル基を表す。X、Yは、一方が水酸基、ポリアルキレングリコール基またはアシルオキシ基を表し、他方は下記一般式 (II)、一般式 (III)、一般式 (IV) のいずれかで示される基、シアノ基、カルボキシ基、エステル基またはアミド基を表し、XとYは互いに結合して5員環を形成していてもよい。)

【0009】

【化2】

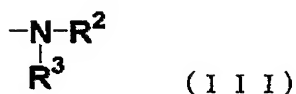


【0010】

(式中、Eは酸素原子または硫黄原子を表し、 R^1 は水素原子、炭化水素基、アシル基、ポリアルキレングリコール基を表す)

【0011】

【化3】

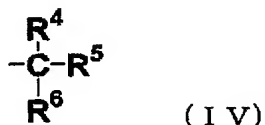


【0012】

(式中、 R^2 、 R^3 は同一または相異なり、水素原子、炭化水素基、アシル基、ポリアルキレングリコール基を表す)

【0013】

【化4】



【0014】

(式中、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^6$ は同一または相異なり、水素原子、炭化水素基、アシル基、シアノ基、カルボキシ基、エステル基、アミド基を表す)

(2) 前記 (1) 記載のビシナル置換型官能基含有重合体を含むトナー用離型剤、顔料分散剤、塩化ビニル樹脂用滑剤、に関するものである。

【発明の効果】

【0015】

本発明により重合体末端の隣接する二つの位置に特定の官能基を有する新規なビシナル置換型官能基含有重合体を提供することができる。該ビシナル置換型官能基含有重合体は高価なモノマー原料を使用しないため経済性の面においても有利である。

【0016】

また、本発明の新規なビシナル置換型官能基含有重合体により、トナー用離型剤、顔料分散剤、塩化ビニル樹脂用滑剤等に適した材料を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本発明のビシナル置換型官能基含有重合体は、前記一般式 (I) で示される重合体である。

【0018】

一般式 (I) 中、Aで表される基を形成する炭素数3～20の α -オレフィンとしては、例えば、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、3,3-ジメチル-1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ヘキセン、4-メチル-1-ヘキセン、アリルシクロペンタン、アリルシクロヘキサン、アリルベンゼン、ビニルシクロプロパン、ビニルシクロヘキサン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどを例示することができる。これらの中の1種又は2種以上が用いられる。この中でも特にプロピレン、1-ブテンが好ましい。

【0019】

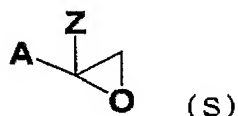
一般式 (I) において、Aで表される基のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、GPCと略す）により測定した重量平均分子量 (M_w) は400～500000であり、好ましくは800～200000、更に好ましくは1000～100000である。

【0020】

本発明のビシナル置換型官能基含有重合体は、対応する一般式 (S)

【0021】

【化5】



【0022】

(式中、A、Zは一般式 (I) と同様の原子または基を示す)
 で示される末端エポキシ基含有重合体から製造することができ、Aで表される基の重量平均分子量は該末端エポキシ基含有重合体の重量平均分子量から、エポキシ基の分子量42とZで表される基の分子量を差し引いた値として求めることができる。

【0023】

一般式 (I) においてAで表される基のGPCにより測定した重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比、すなわち分子量分布 (M_w/M_n) は、1.0～4.0が好ましく、より好ましくは1.1～3.0、更に好ましくは1.2～2.5の範囲である。

【0024】

重量平均分子量 (M_w) 及び分子量分布 (M_w/M_n) は、ミリポア社製GPC-150を用い以下のようにして測定した。すなわち、分離カラムは、TSK GNH HTであり、カラムサイズは直径7.5mm、長さ300mmのものを使用した。カラム温度は140℃とし、移動相にはオルトジクロロベンゼン(和光純薬)及び酸化防止剤としてBHT(武田薬品)0.025質量%を用い、1.0ml/分で移動させた。試料濃度は0.1

質量%とし、試料注入量は500マイクロリットルとした。検出器として示差屈折計を用いた。標準ポリスチレンは東ソー社製を用いた。

【0025】

本発明の一般式(I)中、Zのアルキル基としては、直鎖、分岐または環状の炭素数1~18のアルキル基が好ましい。アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-デシル基、n-テトラデシル基、n-オクタデシル基、シクロプロパン、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロプロピルメチル基、シクロペンチルメチル基、シクロヘキシルメチル基等が挙げられる。

【0026】

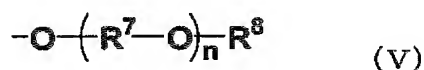
本発明の一般式(I)中、Zのアラルキル基としては、炭素数7~15のアラルキル基が好ましい。アラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ベンズヒドリル基、フェニルプロピル基等が挙げられる。

【0027】

一般式(I)のX、Yのポリアルキレングリコール基としては下記一般式(V)

【0028】

【化6】



【0029】

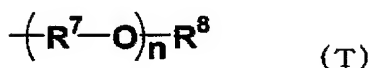
(式中、 R^7 はアルキレン基を表し、 R^8 は水素原子またはアルキル基を表し、 n は1~10000の整数を表す)
で表される基である。ここで、ポリアルキレングリコール基には一般式(V)中、 n が1の場合も包含される。

【0030】

一般式(II)、(III)の $R^1 \sim R^3$ のポリアルキレングリコール基としては下記一般式(T)

【0031】

【化7】



【0032】

(式中、 R^7 はアルキレン基を表し、 R^8 は水素原子またはアルキル基を表し、 n は1~10000の整数を表す)
で表される基である。ここで、ポリアルキレングリコール基には一般式(T)中、 n が1の場合も包含される。

【0033】

R^7 のアルキレン基としては、炭素数1~20のアルキレン基が好ましい。アルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、エチルエチレン基、1,2-ジメチルエチレン基、フェニルエチレン基、クロロメチルエチレン基、プロモメチルエチレン基、メトキシメチルエチレン基、アリールオキシメチルエチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基、1,2-シクロヘキシレン基等が挙げられる。 R^7 は単独のアルキレン基でもよく2種以上のアルキレン基が混在していてもよい。

【0034】

R^8 のアルキル基としては、直鎖、分岐または環状の炭素数1~18のアルキル基が好ましい。アルキル基の具体例としては、一般式(1)のZと同様のものが挙げられる。
一般式(I)のX、Yのアシルオキシ基としては、炭素数2~15のアシルオキシ基が好

ましく、ヘテロ原子を含む官能基が結合していてもよい。アシルオキシ基としては、例えば、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、3-カルボキシプロピオニルオキシ基、3-カルボキシ-2-プロペノイルオキシ基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、ヘキサノイルオキシ基、オクタノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、4-トリフルオロメチルベンゾイルオキシ基、3-ニトロベンゾイルオキシ基、2-カルボキシベンゾイルオキシ基、ナフトイルオキシ基、パーフルオロヘプタノイルオキシ基、パーフルオロオクタノイルオキシ基等を挙げることができる。

【0035】

一般式 (I I)、一般式 (I I I)、一般式 (I V) 中、 $R^1 \sim R^6$ の炭化水素基としてはアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基が好ましく、ヘテロ原子を含む官能基が結合していてもよい。

【0036】

この場合のアルキル基としては、直鎖、分岐または環状の炭素数 1 ~ 18 のアルキル基が好ましい。アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、2,3-ジヒドロキシプロピル基、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-3-ヒドロキシプロパン、*n*-デシル基、*n*-テトラデシル基、*n*-オクタデシル基、シクロプロピルメチル基、シクロペンチルメチル基、シクロヘキシルメチル基、10-プロモデシル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロピル基、パーフルオロオクチル基等が挙げられる。

【0037】

アルケニル基としては、直鎖または分岐の炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基が好ましい。アルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、3-フルオロアリル基、イソプロペニル基、4-ペンテニル基、5-ヘキセニル基等が挙げられる。

【0038】

アラルキル基としては、炭素数 7 ~ 15 のアラルキル基が好ましい。アラルキル基としては、例えば、ベンジル基、2,4-ジフルオロベンジル基、ペンタフルオロフェニルメチル基、ビス(4-メトキシフェニル)メチル基、フェネチル基、ベンズヒドリル基、フェニルプロピル基等が挙げられる。

【0039】

また、アリール基としては、炭素数 6 ~ 15 のアリール基が好ましい。アリール基としては、例えば、フェニル基、2,4-ジクロロフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-メトキシカルボニルフェニル基、4-ニトロフェニル基、ヘキサフルオロフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0040】

一般式 (I I)、一般式 (I I I)、一般式 (I V) 中、 $R^1 \sim R^6$ のアシル基としては、炭素数 2 ~ 15 のアシル基が好ましい。アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、3-カルボキシプロピオニル基、3-カルボキシ-2-プロペノイル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、ヘキサノイル基、オクタノイル基、ベンゾイル基、4-トリフルオロメチルベンゾイル基、3-ニトロベンゾイル基、2-カルボキシベンゾイル基、ナフトイル基、パーフルオロヘプタノイル基、パーフルオロオクタノイル基等を挙げることができる。

【0041】

一般式 (I) の X、Y、一般式 (I V) の $R^4 \sim R^6$ のエステル基としては、炭素数 2 ~ 20 のアルコキシカルボニル基またはアリールオキシカルボニル基が好ましい。アルコキシカルボニル基またはアリールオキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、4-*tert*-ブチルシクロヘキシルオキシカルボニル基、2-シクロペンチルエトキシカルボニル基、ビニルオキシカルボニル基、アリル

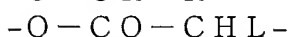
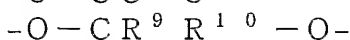
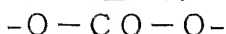
オキシカルボニル基、2-ペンテノキシカルボニル基、パーフルオロヘキシルオキシカルボニル基、パーフルオロオクチルオキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基、4-メトキシベンジルオキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、4-フルオロフェノキシカルボニル基、4-(4-メトキシカルボニルフェニル)フェノキシカルボニル基、1-ナフトキシカルボニル基等を挙げることができる。

【0042】

一般式(I)のX、Y、一般式(IV)の $R^4 \sim R^6$ のアミド基としては、カルバモイル基、N-メチルカルバモイル基、N、N-ジメチルカルバモイル基、N-(2-ヒドロキシエチル)カルバモイル基、N、N-ジブチルカルバモイル基、1-ピロリジニルカルボニル基、1-ピペリジニルカルボニル基等を挙げることができる。

【0043】

XとYが結合して5員環を形成する場合の-X-Y-で表される2価の基は、下記の何れかの基が好ましい。



(Lは水素原子、シアノ基、エステル基、カルボキシ基を表し、 $R^9 \sim R^{10}$ は水素原子、アルキル基を表す)

この場合のLのエステル基としては、炭素数2~20のアルコキシカルボニル基またはアリールオキシカルボニル基が好ましい。エステル基の具体例としては、一般式(I)のX、Y、一般式(IV)の $R^4 \sim R^6$ と同様のものが挙げられる。

【0044】

$R^9 \sim R^{10}$ で表されるアルキル基としては、直鎖、分岐または環状の炭素数1~18のアルキル基が好ましい。アルキル基の具体例としては、一般式(I)のZと同様のものが挙げられる。

【0045】

<ビシナル置換型官能基含有重合体の製造方法>

一般式(I)で示されるビシナル置換型官能基含有重合体は、対応する末端エポキシ基含有重合体から製造することができる。末端エポキシ基含有重合体は、対応する片末端二重結合含有重合体をエポキシ化することにより得ることができる(特許文献2、4、5、および6)。該片末端二重結合含有重合体の分子量は、重合触媒の種類、エチレンまたは α -オレフィンの圧力等の反応条件により、調節することができる(特許文献5、6)。

【0046】

ここで原料として用いる末端エポキシ基含有重合体のエポキシ基含有率は、全片末端の30%以上が好ましく、より好ましくは50%以上、更に好ましくは70%以上である。

【0047】

末端エポキシ基含有重合体の全片末端中のエポキシ含有率は 1H -NMRによって決定される。例えば、エチレンのみからなる片末端二重結合含有重合体をエポキシ化して得られた末端エポキシ基含有重合体の場合、飽和末端におけるメチル基の3プロトン分のピーク(A)が0.65~0.9ppm、エポキシ基付け根の3プロトン分のピーク(B)が1プロトンずつ2.3~2.4ppm、2.6~2.7ppm、2.8~2.9ppmに観測される。エポキシ変性が十分でない場合は、末端二重結合の3プロトン分のピーク(C)が4.85~5.0ppmに2プロトン、5.5~5.8ppmに1プロトン観測される。各ピーク(A)、(B)および(C)のピーク面積を各々 S_A 、 S_B および S_C とすれば、エポキシ基含有率(E_p (%))は下記式にて算出される。

【0048】

$$E_p(\%) = S_B / (S_A + S_B + S_C) \times 200$$

なお、 1H -NMRについては、測定サンプル管中で重合体を、ロック溶媒と溶媒を兼ねた重水素化-1,1,2,2-テトラクロロエタンに完全に溶解させた後、120℃において測定した。ケミカルシフトは、重水素化-1,1,2,2-テトラクロロエタンのピークを5.92p

p mとして、他のピークのケミカルシフト値を決定した。

【0049】

本発明では、一般式 (S) で表される末端エポキシ基含有重合体を、後述する反応剤と反応させることによりビシナル置換型官能基含有重合体を製造することができる。本発明のビシナル置換型官能基含有重合体の官能基含有率は、全片末端の30%以上が好ましく、より好ましくは50%以上、更に好ましくは70%以上である。ビシナル置換型官能基含有重合体の官能基含有率は¹H-NMRによって決定される。例えば、エチレンのみからなる末端エポキシ基含有重合体を官能基化して得られたビシナル置換型官能基含有重合体の場合、ビシナル置換型官能基付け根の3プロトン分のピーク (D) が1プロトンずつ3.2~3.4 p p m、3.4~3.5 p p m、3.6~3.8 p p mに観測される。官能基化が十分でない場合は、エポキシ基付け根の3プロトン分のプロトンピーク (E) が1プロトンずつ2.3~2.4 p p m、2.6~2.7 p p m、2.8~2.9 p p mに観測される。各ピーク (D) および (E) のピーク面積を各々S_D およびS_E とし、原料の末端エポキシ基含有重合体のエポキシ基含有率をE_p (%) とすれば、ビシナル置換型官能基含有重合体の官能基含有率 (F_c (%)) は下記式にて算出される。

【0050】

$$F_c (\%) = S_D / (S_D + S_E) \times E_p (\%)$$

【0051】

[(1) 一般式 (I) においてX、Yの一方が水酸基である重合体の製造方法]

[(1a) X、Yの一方が水酸基で、他方が一般式 (II) で示される基である重合体の製造方法]

原料となる末端エポキシ基含有重合体に、酸または塩基触媒存在下、一般式 (VI)

【0052】

【化8】



【0053】

(式中、E、R¹ は一般式 (II) と同様の原子または基を表す)

で示される化合物 (以下、反応剤Aと表記する) を反応させることにより、X、Yの一方が水酸基で、他方が一般式 (II) で示される基である重合体を得ることができる。

【0054】

一般式 (VI) としては、例えば、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、tert-ブタノール、n-オクタノール、アリルアルコール、シクロプロパノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロヘプタノール、イソプロペニルアルコール、4-ペンテノール、5-ヘキセノール、10-プロモデカノール、2,2,2-トリフルオロエタノール、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール、パーフルオロオクタノール、ベンジルアルコール、2,4-ジフルオロベンジルアルコール、ペンタフルオロフェニルメタノール、ビス(4-メトキシフェニル)メタノール、フェネチルアルコール、フェニルプロピルアルコール、フェノール、2,4-ジクロロフェノール、4-メトキシフェノール、4-メトキシカルボニルフェノール、4-ニトロフェノール、ヘキサフルオロフェノール、4-メチルフェノール、2,6-ジメチルフェノール、2-ナフチルアルコール等のアルコール類、グリセリン、1,2,4-ブタントリオール、ペンタエリスリトール等の多価アルコール類、チオメタノール、チオエタノール等のチオアルコール類、酢酸、

【0055】

プロピオン酸、マレイン酸、コハク酸、マロン酸、ブタン酸、ヘキサノ酸、オクタン酸、アクリル酸、メタクリル酸、安息香酸、4-トリフルオロメチル安息香酸、3-ニトロ安息香酸、フタル酸、2-ナフチル酸、パーフルオロヘプタン酸、パーフルオロオクタン酸等のカルボン酸類、モノエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、フェニルエチレングリコール、モノプロピレングリコ

ール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1-クロロ-2,3-プロパンジオール、1-ブromo-2,3-プロパンジオール、1-メトキシ-2,3-プロパンジオール、1-アリルオキシ-2,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,2-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサメタンジオール等のポリアルキレングリコール類を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく2種以上の混合物でもよい。

【0056】

酸触媒としては例えば、塩酸、硫酸、リン酸等の鉱酸類、p-トルエンスルホン酸等のスルホン酸類、アンバーリスト-15（登録商標）等の固体酸類、三フッ化ホウ素エーテル錯体、三塩化ホウ素、三臭化ホウ素、三塩化アルミニウム、三臭化アルミニウム、四塩化スズ、二塩化亜鉛等のルイス酸を挙げることができる。

【0057】

塩基触媒としては例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム等のアルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、トリエチルアミン等の有機アミン類、アンバーリスト-21（登録商標）、アンバーリスト-93（登録商標）等の弱塩基性イオン交換樹脂等が挙げられる。

【0058】

酸または塩基触媒の使用量は、末端エポキシ基含有重合体に対して、0.01~10質量倍が好ましく、より好ましくは0.1~5質量倍、最も好ましくは0.5~2質量倍である。これらの酸または塩基触媒は単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いても構わない。

【0059】

反応溶媒としては、原料の末端エポキシ基含有重合体に対して不活性なものが使用でき、例えばn-ヘキサン等の脂肪族炭化水素類、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、酢酸エチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン、メチルプロピルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル類、クロロホルム、ジクロロエタン、トリクロロエタン、パークロロエタン等のハロゲン化炭化水素などが挙げられる。原料の末端エポキシ基含有重合体とその溶媒に対して不溶でない限り、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素が好ましい。溶媒の使用量は原料の溶解性に作用するが、原料の末端エポキシ基含有重合体に対し0.8~100質量倍が好ましく、より好ましくは1~50質量倍、更に好ましくは2~20質量倍である。

【0060】

反応は、例えば次のようにして行うことができる。反応器に、末端エポキシ基含有重合体、反応剤A、酸または塩基触媒を入れて混合し、均一に溶解するまで昇温する。ここで反応剤Aをあらかじめアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩として使用してもよい。反応温度は用いる末端エポキシ基含有重合体が溶解する温度が好ましい。反応温度は、25~300℃が好ましく、より好ましくは50~250℃、更に好ましくは80~200℃である。使用する化合物、溶媒によっては反応温度が沸点を超える場合があるためオートクレーブ等適切な反応装置を選択する。反応時間は使用する触媒の量、反応温度、重合体類の反応性等の反応条件により変わるが、通常数分から50時間である。

【0061】

反応後は晶析操作、洗浄等の簡単な操作により、過剰の触媒、反応剤A、反応溶媒を除去して目的とするビシナル置換型官能基含有重合体を得ることができる。上記反応において、原料の末端エポキシ基含有重合体の製造工程から単離精製せずに上記反応を実施することもできる。

【0062】

また、一般式(I)においてX、Yともに水酸基である重合体の製造方法としては、ア

ルコール等の相溶化溶媒の共存下、末端エポキシ基含有重合体と水を反応させる方法が好ましい。

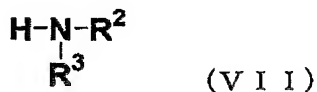
【0063】

[(1b) X、Yの一方が水酸基で、他方が一般式 (III) で示される基である重合体の製造方法]

原料となる末端エポキシ基含有重合体に、一般式 (VII)

【0064】

【化9】



【0065】

(式中、 R^2 , R^3 は一般式 (III) と同様の原子または基を表す)
で示される化合物を反応させることにより、X、Yの一方が水酸基で、他方が一般式 (III) で示される基である重合体を得ることができる。反応は、酸または塩基触媒を共存させてもよい。

【0066】

一般式 (VII) としては、例えば、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、メチルプロピルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、1-エチルプロピルアミン、1,3-ジメチルブチルアミン、tert-ブチルアミン、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、tert-オクチルアミン、デシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、ヘキサメチレンイミン、ヘプタメチレンイミン、エチレンジアミン、1,3-ジアミノプロパン、1,2-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン、1,6-ジアミノヘキサン、ジエチレントリアミン、N-(2-アミノエチル)-1,3-プロパンジアミン、3,3'-イミノビスプロピルアミン、スペルミジン、スペルミン、トリエチレントトラミン、シクロプロピルアミン、シクロブチルアミン、N-メチルシクロヘキシルアミン、trans-1,4-ジアミノシクロヘキサン、ピペリジン、ピペラジン、ベンジルアミン、トリス(3-アミノプロピル)アミン、トリス(2-アミノエチル)アミン、4-アミノメチル-1,7-ヘプタンジアミン、アニリン、3-クロロアニリン、p-トルイジン、4-アミノフェノール、4,4'-メチレンジアニリン、1,3-フェニレンジアミン、1-アミノナフタレン、ジェファーミン類(登録商標)等を挙げることができる。

【0067】

酸、塩基触媒とその使用量、反応溶媒とその使用量については、(1a)と同様である。

【0068】

反応方法は、(1a)の場合と同様に行うことができるが、酸、塩基触媒の非存在下でも反応は進行する。

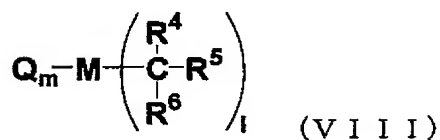
【0069】

[(1c) X、Yの一方が水酸基で、他方が一般式 (IV) で示される基である重合体の製造方法]

原料となる末端エポキシ基含有重合体に、一般式 (VIII)

【0070】

【化10】



【0071】

(式中、 $R^4 \sim R^6$ は一般式 (I V) と同様の原子または基を表す。M はアルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウム原子、珪素原子、スズ原子を表し、Q はハロゲン原子を表し、 l は 1 ~ 4 の整数を、 m は 0 ~ 3 の整数を表す)

で示される有機金属化合物を反応させることにより、X、Y の一方が水酸基で、他方が一般式 (I V) で示される基である重合体を得ることができる。

【0072】

Q で表されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

【0073】

M で示されるアルカリ金属としては、リチウム原子、ナトリウム原子、カリウム原子、ルビジウム原子、セシウム原子が挙げられる。

【0074】

M で示されるアルカリ土類金属としては、ベリリウム原子、マグネシウム原子、カルシウム原子、ストロンチウム原子、バリウム原子が挙げられる。

【0075】

一般式 (V I I I) で表される有機金属化合物としては、例えば、酢酸エチル-ナトリウムエノレート、マロン酸ジエチル-ナトリウムエノレート、マロノニトリル-カリウムエノレート、コハク酸ジエチル-リチウムエノレート、2-シアノ酢酸エチル-ナトリウムエノレート等のエノレート類、メチルリチウム、 n -ブチルリチウム、 $tert$ -ブチルリチウム、ジエチル亜鉛、トリプロピルアルミニウム等の有機金属化合物等を挙げることができる。

これらの有機金属化合物の製造は、一般的な方法を用いる事ができる。

【0076】

反応方法は、(1 a) の場合と同様に行うことができる。この場合、酸、塩基触媒を用いないで反応を行うことができる。また、反応後は、水またはメタノール、エタノール等の低級アルコールで処理して金属を取り除くことができる。

【0077】

反応溶媒とその使用量については (1 a) と同様である。

【0078】

[(1 d) X、Y の一方が水酸基で、他方がシアノ基、カルボキシル基、エステル基、アミド基で示される基である重合体の製造方法]

原料となる末端エポキシ基含有重合体にシアノ化剤を反応させることにより、X、Y の一方が水酸基で、他方がシアノ基の重合体を得られる。

【0079】

得られたシアノ基を含む重合体を加水分解によりカルボキシル基に誘導できる。更にこのカルボキシル基をエステル化することによりエステル基に誘導でき、アミド化することによりアミド基に誘導できる。これらの加水分解、エステル化、アミド化は、一般的な方法を用いる事ができる。

【0080】

シアノ化剤としてはシアン化ナトリウム、シアン化カリウム、トリメチルシリルシアニド、ジエチルアルミニウムシアニド、アセトンシアノヒドリン等を挙げることができる。シアノ化剤の使用量は原料の末端エポキシ基含有重合体の 0.9 ~ 20 質量倍が好ましく、より好ましくは 1 ~ 10 質量倍、更に好ましくは 1.1 ~ 10 質量倍である。

【0081】

反応方法は、(1 a) の場合と同様に行うことができる。この場合、酸、塩基触媒を用いないで反応を行うことができる。

【0082】

反応溶媒とその使用量については (1 a) と同様である。

【0083】

〔(2) 一般式 (I) において X、Y の一方がポリエチレングリコール基である重合体の製造方法〕

一般式 (I) において X または Y の一方が水酸基のビシナル置換型官能基含有重合体 (以下、重合体 A と表記する) を原料とし、該水酸基にエポキシ化合物を反応させることにより、一般式 (I) において X、Y の一方がポリエチレングリコール基である重合体を得ることができる。

【0084】

上記水酸基に付加重合するエポキシ化合物としては、プロピレンオキシド、エチレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、2, 3-ブチレンオキシド、スチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、エピクロロヒドリン、エピブromoヒドリン、メチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル等が挙げられる。これらは2種以上併用してもよい。これらの中で、好ましくは、プロピレンオキシド、エチレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、2, 3-ブチレンオキシド、スチレンオキシドである。より好ましくはプロピレンオキシド、及びエチレンオキシドである。

【0085】

本反応に用いる触媒としては、例えばアルカリ金属水酸化物が挙げられる。また、ホスファゼニウム化合物、ホスフィンオキシド化合物、及びホスファゼン化合物 (以下、P=N結合を有する化合物と表記する) を用いることもできる。

【0086】

アルカリ金属水酸化物としては、例えば水酸化カルシウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化ルビシウム、水酸化セシウム等が挙げられる。

【0087】

ホスファゼニウム化合物としては、例えば、テトラキス〔トリス (ジメチルアミノ) ホスフォラニリデンアミノ〕ホスフォニウムヒドロキシド、テトラキス〔トリス (ジメチルアミノ) ホスフォラニリデンアミノ〕ホスフォニウムメトキシド、テトラキス〔トリス (ジメチルアミノ) ホスフォラニリデンアミノ〕ホスフォニウムエトキシド、テトラキス〔トリ (ピロリジン-1-イル) ホスフォラニリデンアミノ〕ホスフォニウム *tert*-ブトキシド等が挙げられる。

【0088】

ホスフィンオキシド化合物としては、例えば、トリス〔トリス (ジメチルアミノ) ホスフォラニリデンアミノ〕ホスフィンオキシド、又はトリス〔トリス (ジエチルアミノ) ホスフォラニリデンアミノ〕ホスフィンオキシド等が挙げられる。

【0089】

ホスファゼン化合物としては、例えば、1-*tert*-ブチル-2, 2, 2-トリメチルホスファゼン、1-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-2, 2, 4, 4, 4-ペンタイソプロピル-2λ5, 4λ5-カテナジ (ホスファゼン)、1-*tert*-ブチル-2, 2, 2-トリアリルホスファゼン、1-シクロヘキシル-2, 2, 4, 4, 4-ペンタアリル-2λ5, 4λ5-カテナジ (ホスファゼン)、1-エチル-2, 4, 4, 4-トリベンジル-2-トリベンジルホスフォラニリデンアミノ-2λ5, 4λ5-カテナジ (ホスファゼン)、1-メチル-2, 2, 2-トリシクロペンチルホスファゼンまたは1-プロピル-2, 2, 4, 4, 4-シクロヘキシル-2λ5, 4λ5-カテナジ (ホスファゼン) 等が挙げられる。

【0090】

触媒であるアルカリ金属水酸化物の使用量は原料の重合体 A の1モルに対して、0.05~0.5モルが好ましく、より好ましくは0.1~0.3モルの範囲である。

【0091】

触媒である P=N 結合を有する化合物の使用量は、重合速度、経済性等の点から、原料の重合体 A の1モルに対して $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-1}$ モルが好ましい。より好ましくは $5 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}$ モル、更に好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルである。

【0092】

原料である重合体Aにエポキシ化合物を付加重合する温度は、重合速度、副反応抑制の点から、15～130℃が好ましい。より好ましくは40～120℃、更に好ましくは50～110℃の範囲である。エポキシ化合物の付加重合温度を上記範囲内の低い温度で行う場合は、原料の重合体Aに対するP=N結合を有する化合物の濃度を先に述べた範囲内で高めることが好ましい。

【0093】

エポキシ化合物の付加重合反応の圧力は、副反応抑制の点から、882 kPa以下が好ましい。通常、耐圧反応器内でエポキシ化合物の付加重合が行われる。エポキシ化合物の反応は減圧状態から開始しても、大気圧の状態から開始してもよい。大気圧の状態から開始する場合には、窒素、又は、ヘリウム等の不活性気体存在下で行うことが望ましい。反応圧力は、より好ましくは686 kPa以下、更に好ましくは490 kPa以下である。エポキシ化合物としてプロピレンオキシドを用いる場合には、反応圧力は490 kPa以下が好ましい。

【0094】

反応におけるエポキシ化合物の供給方法は、必要量のエポキシ化合物の一部を一括して供給し、残部を連続的に供給する方法、又は、全てのエポキシ化合物を連続的に供給する方法等が用いられる。必要量のエポキシ化合物の一部を一括して供給する方法においては、エポキシ化合物の重合反応初期の反応温度は、上記温度範囲内でより低温側とし、エポキシ化合物の装入後に、次第に反応温度を上昇する方法が好ましい。

【0095】

エポキシ化合物としてプロピレンオキシド及びエチレンオキシドを併用する場合の重合方法には、(a) プロピレンオキシドを重合した後、エチレンオキシドをブロックで共重合するエチレンオキシドキャップ反応、(b) プロピレンオキシドとエチレンオキシドをランダムに共重合するランダム反応、(c) プロピレンオキシドを重合した後、エチレンオキシドを重合し、次いで、プロピレンオキシドを重合するトリブロック共重合反応が挙げられる。これらの中で好ましい重合方法は、エチレンオキシドキャップ反応とトリブロック共重合反応である。

【0096】

付加重合器の最大圧力は、エポキシ化合物の装入速度、重合温度、触媒量等に影響される。エポキシ化合物の装入速度は、付加重合機の最大圧力が882 kPaを超えないように制御することが好ましい。エポキシ化合物の装入が完了すると、付加重合器の内圧は徐々に低下する。内圧の変化が認められなくなるまで付加重合反応を継続することが好ましい。ポリアルキレングリコール基を含有するビシナル置換型官能基含有重合体の水酸基価(OHV)を基準とすると、OHVが2～200 mg KOH/gとなるまで付加重合を継続することが好ましい。

【0097】

エポキシ化合物の付加重合反応に際して、溶媒を使用することもできる。溶媒としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ペプタン等の脂肪族炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド等の非プロトン性極性溶媒等が挙げられる。

【0098】

次に、上記のようにして製造されたポリアルキレングリコール基を含有するビシナル置換型官能基含有重合体の精製方法について説明する。ポリアルキレングリコール基を含有する粗製ビシナル置換型官能基含有重合体中に残存するアルカリ金属水酸化物またはP=N結合を有する化合物は、塩酸、リン酸等の鉱酸類、酢酸等の有機酸、炭酸ガス等による中和、吸着剤による吸着除去、水あるいは水/有機溶媒を用いた水洗、イオン交換樹脂によるイオン交換等の方法により除去することができる。

【0099】

[(3) 一般式 (I) において X、Y の一方がアシルオキシ基である重合体の製造方法]

前記重合体 A を原料とし、該水酸基等をアシル化することにより、一般式 (I) において X、Y の一方がアシルオキシ基である重合体を得ることができる。アシル化は、重合体 A と、対応する酸ハロゲン化物あるいは酸無水物を塩基触媒存在下反応させる一般的な方法で実施できる。

【0100】

酸ハロゲン化物としては、例えば塩化アセチル、臭化プロピオニル、塩化アクリロイル、塩化メタクリロイル、臭化ヘキサノイル、ヨウ化オクタノイル、塩化ベンゾイル、ヨウ化 4-トリフルオロメチルベンゾイル、臭化 3-ニトロベンゾイル、塩化ナフトイル、臭化パーフルオロヘプテノイル、ヨウ化パーフルオロオクテノイル等を挙げることができる。

【0101】

酸無水物としては、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水アクリル酸、無水メタクリル酸、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水コハク酸等を挙げることができる。

【0102】

塩基触媒としては (1a) で例示した触媒を挙げることができる。

【0103】

[(4) 一般式 (I) において X と Y が互いに結合して 5 員環を形成する重合体の製造方法]

[(4a) -X-Y- で表される 2 価の基が $-O-CO-O-$ である重合体の製造方法]

原料となる末端エポキシ基含有重合体に触媒存在下、二酸化炭素を反応させることにより、-X-Y- で表される 2 価の基が $-O-CO-O-$ である重合体を得ることができる。

【0104】

触媒としては、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム、塩化セシウム、臭化セシウム、ヨウ化セシウム等のアルカリ金属ハロゲン化物、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム等のアルカリ金属水酸化物、トリエチルアミン過塩素酸塩等の三級アンモニウム塩、テトラブチルアンモニウムブロミド、テトラブチルアンモニウムヨージド等の四級アンモニウム塩、四級アンモニウム塩を活性基として保有する塩基性アニオン交換樹脂、酸化マグネシウム等を挙げることができる。

【0105】

本発明における、触媒の使用量は特に限定されないが、原料である末端エポキシ基含有重合体と二酸化炭素の総重量に対して 0.1~200 質量% が好ましく、より好ましくは 1.0~50 質量% である。これらの触媒は単独で用いてもよいし、2 種以上を混合して用いてもよい。

【0106】

本反応は無溶媒で行うことが可能であるが、必要に応じて溶媒を使用することも可能である。使用できる溶媒とその使用量は (1a) と同様である。

【0107】

反応は、液相、気相、液-気混合相の何れでも行うことができる。更に常圧、加圧、減圧の何れの状態で実施する事も可能である。反応効率の面から液相反応で行うことが好ましい。

【0108】

液相反応において、原料または生成物の沸点以上の反応温度で反応を行う場合には、原料および反応生成物に対して不活性な気体 (例えばアルゴン、窒素またはヘリウムなど) により加圧状態として反応を行う事もできる。

【0109】

反応温度は特に限定はされないが、好ましくは 0~250℃、更に好ましくは 50~2

00℃の範囲である。

【0110】

反応時間は特に限定されないが、好ましくは数分から30時間程度であり、更に好ましくは0.5～15時間程度である。

【0111】

原料である末端エポキシ基含有重合体と二酸化炭素の仕込み組成は特に限定はされないが、例えば末端エポキシ基含有重合体の高い転化率を達成するには末端エポキシ基含有重合体に対する二酸化炭素のモル比を高くすることが好ましい。本発明においては末端エポキシ基含有重合体に対する二酸化炭素のモル比は0.05～50の範囲で行うことが好ましく0.5～25の範囲が更に好ましい。

【0112】

本反応後、生成物である末端カーボネートは晶出、洗浄等の精製方法により単離精製される。

【0113】

また、 $-X-Y-$ で表される2価の基が $-O-CO-O-$ である重合体は、一般式(I)におけるXとYが両方とも水酸基のもの(重合体Bと表す)を、カーボネート化剤を用いてカーボネート化することによっても合成できる。カーボネート化剤としては、ホスゲン、ジフェニルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルクロロホーマート、フェニルクロロホーマートを挙げることができる。

カーボネート化においては、塩基触媒および溶媒を共存させても良い。塩基触媒とその使用量、反応溶媒とその使用量は(1a)と同様である。

【0114】

反応は、前記重合体B、カーボネート化剤、塩基触媒を混合し、加熱撹拌することにより進行する。反応温度は用いる重合体が溶解する温度が好ましいが、25℃から300℃が好ましく、より好ましくは50℃～250℃、更に好ましくは80～200℃である。使用する化合物、溶媒によっては反応温度が沸点を超える場合があるためオートクレープ等適切な反応装置を選択する。反応時間は使用する触媒の量、反応温度、重合体類の反応性等の反応条件により変わるが、通常数分から50時間である。本発明の製造方法では、副生物の生成が少なく、反応後は晶析操作、洗浄等の簡単な操作により、過剰の触媒、反応溶媒を除いて目的とするビシナル置換型官能基含有重合体を得ることができる。

【0115】

[(4b) $-X-Y-$ で表される2価の基が $-O-CR^9R^{10}-O-$ である重合体の製造方法]

原料の末端エポキシ基含有重合体のエポキシ基とカルボニル化合物を、触媒存在下、反応させることにより、 $-X-Y-$ で表される2価の基が $-O-CR^9R^{10}-O-$ である重合体を得ることができる。ここで用いられるカルボニル化合物としては、該構造に対応する $R^9R^{10}C=O$ で表されるカルボニル化合物であり、例えばホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトン、メチルエチルケトン、イソブチルメチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトンを挙げることができる。カルボニル化合物の使用量は、原料の末端エポキシ基含有重合体1モルに対し、1～100モルが好ましく、より好ましくは1.1～50モル、更に好ましくは1.2～20モルの範囲である。

本反応で使用できる触媒としては、例えば塩基触媒およびベンジルピリジニウム塩を挙げることができる。塩基触媒とその使用量は(1a)と同様である。

【0116】

ベンジルピリジニウム塩としては、例えば、4-メトキシベンジル-4'-シアノピリジニウム塩、4-メチルベンジル-4'-シアノピリジニウム塩、1-フェニルエチル-1-(4'-シアノピリジニウム)塩、ベンジル-4-シアノピリジニウム塩、4-メトキシベンジル-2'-シアノピリジニウム塩、4-メチルベンジル-2'-シアノピリジニウム塩、1-フェニルエチル-1-(2'-シアノピリジニウム)塩、ベンジル-2-

シアノピリジニウム塩等を挙げることができる。触媒として使用するベンジルピリジニウム塩の使用量は、原料の末端エポキシ基含有重合体 1 モルに対し、0.0001～1 モルの範囲が好ましく、より好ましくは 0.001～0.1 モルの範囲内である。

【0117】

反応の条件は特に制限されないが、例えば室温～80℃で5～120分間攪拌することにより反応を行うことができる。

【0118】

本反応は無溶媒で行うことが可能であるが、溶媒を使用することも可能である。使用できる溶媒とその使用量は(1a)と同様である。

また、 $-X-Y-$ で表される2価の基が $-O-CR^9R^{10}-O-$ である重合体は、前記重合体Bの水酸基を $R^9R^{10}C=O$ で表されるカルボニル化合物によりアセタール化することによっても合成できる。反応は、アルコールによるカルボニル化合物のアセタール化反応の一般的な方法により行うことができる。

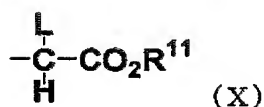
【0119】

[(4c) $-X-Y-$ で表される2価の基が $-O-CO-CHL-$ である重合体の製造方法]

一般式(I)において、X、Yの一方が水酸基であり、他方が一般式(X)

【0120】

【化11】



【0121】

(式中、Lは前記と同様の原子または基を表し、 R^{11} は水素原子またはアルキル基を表す)

で示される基であるビシナル置換型官能基含有重合体(重合体Cと表す)を、(1c)の方法により合成し、該重合体を酸または塩基触媒存在下、加熱することにより、 $-X-Y-$ で表される2価の基が $-O-CO-CHL-$ である重合体を得ることができる。

【0122】

R^{11} のアルキル基は、直鎖、分岐または環状の炭素数1～18のアルキル基が好ましい。アルキル基の具体例としては、一般式(I)のZにおいて例示したものと同様のものが挙げられる。

【0123】

反応は、重合体Cと触媒を溶媒存在下、加熱することにより進行する。酸または塩基触媒とその使用量、反応溶媒とその使用量は(1a)と同様である。

【0124】

反応は、例えば次のようにして行うことができる。反応器に、重合体C、酸または塩基触媒を入れて混合し、均一に溶解するまで昇温する。反応温度は用いる重合体が溶解する温度が好ましい。25℃から300℃が好ましく、より好ましくは50℃～250℃、更に好ましくは80～200℃である。使用する化合物、溶媒によっては反応温度が沸点を超える場合があるためオートクレーブ等適切な反応装置を選択する。反応時間は使用する触媒の量、反応温度、重合体類の反応性等の反応条件により変わるが、通常数分から50時間である。

【0125】

反応後は晶析操作、洗浄等の簡単な操作により、過剰の触媒、反応溶媒を除いて目的とする重合体を得ることができる。

【0126】

<ビシナル置換型官能基含有重合体の用途>

[トナー用離型剤]

本発明に係るビシナル置換型官能基含有重合体はトナー用離型剤として好適であり、定着ロールへの耐オフセット性を付与する。具体的には、画像鮮明性を向上させる。この離型剤は、結着樹脂(a)および着色剤(b)、ならびに必要なに応じて帯電制御剤などとともに静電荷像現像用のトナーの成分として用いられる。この離型剤として用いるビシナル置換型官能基含有重合体のAで表される基の重量平均分子量は、500ないし5000の範囲が好ましく、より好ましくは800ないし3000の範囲である。

【0127】

上記の結着樹脂(a)は、静電荷像の現像材に一般的に配合される熱可塑性樹脂からなるものであれば、いずれでもよく、特に制限されない。例えば、スチレン樹脂、スチレン-アクリルエステル共重合体、アクリル樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂、ケトン樹脂、マレイン酸樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、クマロン樹脂、フェノール樹脂、シリコン樹脂、ポリウレタン、エポキシ樹脂、テルペン樹脂、ポリビニルブチラール、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ロジン樹脂等からなるものが挙げられる。これらの中では、適当な軟化点(90℃~120℃)で定着性が良いスチレン-アクリル酸エステル共重合体、ポリエステル芳香族樹脂、およびエポキシ樹脂が特に好ましい。

【0128】

上記(b)の着色剤は、静電荷像の現像材に一般的に配合されるものであればいずれでもよく、特に制限されない。例えば、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、アニリンブルー、アルコオイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、キノリンイエロー、ランプブラック、ローズベンガル、ジアゾイエロー、ローダミンBレーキ、カーミン6B、キナクリドン誘導体等の顔料または染料が挙げられ、これらは1種単独でも2種以上を組合せても用いられる。

【0129】

本発明のトナー用離型剤の配合割合は、通常、結着樹脂/着色剤/帯電制御剤/本発明の離型剤の比が、重量比で結着樹脂100/着色剤1~10/帯電制御剤0~5/本発明の離型剤0.5~40程度であり、好ましくは結着樹脂100/着色剤1~6/帯電制御剤0.5~2/本発明の離型剤10~20である。

【0130】

[顔料分散剤]

本発明に係るビシナル置換型官能基含有重合体は顔料分散剤として好適であり、各種顔料との濡れに優れ、持続性を向上させる。具体的には、高濃度のマスターバッチを可能にさせる。この分散剤は、顔料と混合し、次に被着色樹脂と混合した後、押出機により混練および造粒し、ドライカラー、カラーコンパウンドまたはマスターバッチとして使用される。上記顔料分散剤の配合割合は、顔料100重量部に対して通常25ないし200重量部、好ましくは50ないし150重量部の範囲である。

【0131】

顔料分散剤として用いるビシナル置換型官能基含有重合体のAで表される基の重量平均分子量は、1000ないし10000の範囲が好ましく、より好ましくは2000ないし6000の範囲である。

【0132】

使用し得る被着色樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリ4-メチルペンテン-1、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体などのポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン、ABSなどのスチレン系樹脂、ビスフェノールAとホスゲンから得られるポリカーボネート樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリ塩化ビニルなどの熱可塑性樹脂およびフェノール樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂を挙げることができる。

【0133】

特に、本発明の顔料分散剤は、熱可塑性樹脂に対して好適に用いることができる。使用

し得る顔料は、従来から合成樹脂の着色に知られている全ての顔料に使用することが出来る。顔料の具体例としては、アルミニウム、銀、金など金属類；炭酸カルシウム、炭酸バリウムなどの炭酸塩； ZnO 、 TiO_2 などの酸化物； $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ などの水酸化物； CaSO_4 、 BaSO_4 などの硫酸塩； $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ などの硝酸塩； PbCl_2 などの塩化物； CaCrO_4 、 BaCrO_4 などのクロム酸塩； CoCrO_4 などの亜クロム酸塩、マンガン酸塩および過マンガン酸塩； $\text{Cu}(\text{BO})_2$ などの硼酸塩； $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ などのウラン酸塩； $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ などの亜硝酸塩； SiO_2 などの珪酸塩； $\text{CuAsO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ などのひ酸塩および亜ひ酸塩； $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ などの酢酸塩； $(\text{NH}_4)_2\text{MnO}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ などの燐酸塩；アルミ酸塩、モリブデン酸塩、亜鉛酸塩、アンチモン酸塩、タングステン酸塩セレン化物、チタン酸塩、シアン化鉄塩、フタル酸塩、 CaS 、 ZnS 、 CdS などの無機顔料、コチニール・レーキ、マダー・レーキなどの天然有機顔料、ナフトール・グリーンY、ナフトール・グリーンBなどのニトロソ顔料；ナフトールイエローS、ピグメント・クロリン2Gなどのニトロ顔料；パーマネント・レッド4R；ハンザイエロー、ブリリアント・カーミン68、スカーレット2Rなどのアゾ顔料；マラカイン・グリーン、ローダミンBなどの塩基性染料レーキ、アシッド、グリーンレーキ、エオシン・レーキなどの酸性染料レーキ、アリザリン・レーキ、プルプリン・レーキ、などの媒染染料レーキ、チオ・インジゴ・レッドB、インタンスレン・オレンジなどの建染染料顔料、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーンなどのフタロシアニン顔料などの有機顔料が挙げられる。

【0134】

本発明の顔料分散剤は、ドライカラー法による着色、カラーコンパウンド法による着色またはマスターバッチ法による着色のいずれかの方法による着色にも利用できるが、なかでもマスターバッチ法に特に好ましく利用することができる。

(塩化ビニル樹脂用滑剤)

本発明に係るビシナル置換型官能基含有重合体は塩化ビニル樹脂用滑剤として好適であり、滑剤のバランスに優れ、持続性がある。具体的には、生産性を向上させ、消費電力の節減に繋がる。本発明の滑剤を用いたポリ塩化ビニル組成物において、滑剤の配合割合はポリ塩化ビニル100重量部に対し、0.05重量部ないし5重量部の範囲で、好ましくは0.1重量部ないし3重量部である。また、滑剤として用いられるビシナル置換型官能基含有重合体のAで表される基の重量平均分子量は、400ないし10000の範囲が好ましく、より好ましくは500ないし5000の範囲である。

【0135】

滑剤として用いるビシナル置換型官能基含有重合体は、一般式(I)においてXまたはYがカルボキシル基である重合体が好ましい。

【0136】

本発明のポリ塩化ビニル樹脂添加剤を含むポリ塩化ビニル樹脂は、ポリ塩化ビニル、またはポリ塩化ビニルにポリエチレン、ポリプロピレン、ABS樹脂、MBS樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリメチルメタアクリレートなどを混合したものであっても差し支えない。

【0137】

また、これらの組成物には、更に耐熱安定剤を配合してもよい。使用しうる耐熱安定剤としては、ポリ塩化ビニル樹脂に対し安定化効果を示すものであれば何でもよく、例えば、鉛化合物、カドミウム化合物、バリウム化合物、カルシウム化合物、亜鉛化合物、有機スズ化合物、エポキシ化合物、キレーター等およびこれらの混合物が使用される。本発明に係る滑剤を含むポリ塩化ビニル組成物は、更に他の滑剤、充填剤、顔料、染料、可塑剤、帯電防止剤、耐候安定剤を含んでいてもよい。

【0138】

本発明に係る滑剤を含む組成物は、初期滑性が優れるため、金属に対する粘着性が軽減され、安定に成形でき、連続運転を長時間にわたって、行うことができる。

[その他の用途]

本発明に係るビシナル置換型官能基含有重合体は、ワックスなどの公知の低分子量ポリ

エチレンが用いられる用途に広く利用することができる。この際には、必要に応じて種々の添加剤を添加して用いることもできる。

【0139】

たとえば本発明に係るビシナル置換型官能基含有重合体を塗料改質剤として用いると、塗膜表面を改質することができる。たとえば艶消し効果に優れ、塗膜の耐摩耗性を向上させることができ、木工塗料に高級感を付与することができ、耐久性を向上させることができる。

【0140】

また本発明に係るビシナル置換型官能基含有重合体をカーワックス、フロアーポリッシュなどの艶出し剤として用いると、光沢に優れ、塗膜物性を向上させることができる。

【0141】

本発明に係るビシナル置換型官能基含有重合体はクレヨン、ローソクなどの天然ワックスへの配合剤として好適であり、表面硬度および軟化点を向上させることができる。

【0142】

本発明に係るビシナル置換型官能基含有重合体は樹脂成形用離型剤として好適であり、熱可塑性樹脂あるいは熱硬化性樹脂に離型性を付与して成形サイクルを向上させることができる。

本発明に係るビシナル置換型官能基含有重合体はゴムとの相溶性に優れており、ゴムに離型性を付与し、粘度調整をするゴム加工助剤として好適である。ゴム加工助剤として用いたときにはフィラーおよび顔料の分散性を向上させ、ゴムに離型性、流動性を付与するのでゴム成形時の成形サイクル、押出特性を向上させることができる。

【0143】

本発明に係るビシナル置換型官能基含有重合体は紙の滑性、表面改質を改良する紙質向上剤として好適であり、紙質向上剤として用いたときには、防湿性、光沢、表面硬度、耐ブロッキング性、耐摩耗性を向上させることができ、紙に高級感を付与し、耐久性を向上させることができる。

【0144】

本発明に係るビシナル置換型官能基含有重合体はインキ用耐摩耗性向上剤として好適であり、耐摩耗性向上剤として用いたときには、インキ表面の耐摩耗性、耐熱性を向上させることができる。

【0145】

本発明に係るビシナル置換型官能基含有重合体は繊維加工助剤として好適であり、繊維を樹脂加工する際に繊維加工助剤として用いたときには、繊維に柔軟性、滑性を付与することができる。

【0146】

本発明に係るビシナル置換型官能基含有重合体はホットメルト添加剤として好適であり、ホットメルト接着剤に耐熱性、流動性を付与することができる。自動車、建材などの耐熱性が要求される分野でのホットメルト接着剤の品質を向上させることができる。

【0147】

本発明に係るビシナル置換型官能基含有重合体は電気絶縁剤として好適であり、たとえばフィルムコンデンサーの電気絶縁性、耐熱性を向上させることができる。

【0148】

本発明に係るビシナル置換型官能基含有重合体はポリオレフィンフィルムの防曇剤として好適であり、樹脂との相溶性に優れ、樹脂表面へのブリードアウトを抑制する。具体的にはフィルムに防曇効果を付与すると共に耐久性を向上させる。末端にポリアルキレングリコール基を含有するものが効果の点で有利である。

【0149】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、重量平均分子量 M_w および M_w/M_n はGPCを用い、本文中に記載した方法で測定した。

【0150】

(製造例)

[末端エポキシ基含有重合体の製造]

原料の片末端二重結合含有重合体は特許文献6の実施例8に従って合成した。重合物はホモポリエチレンで、 $M_w = 1900$, $M_w/M_n = 2.24$ (GPC)、片末端ビニル基含有率 = 92.4% ($^1\text{H-NMR}$ から計算)、融点 (T_m) = 123°C (DSC) であった。

【0151】

500 ml セパラブルフラスコに上記片末端二重結合含有重合体 100 g (M_n 850 として、ビニル基 108 mmol)、トルエン 300 g、 NaWO_4 0.85 g (2.6 mmol)、 $\text{CH}_3(\text{nC}_8\text{H}_{17})_3\text{NH}_2\text{SO}_4$ 0.60 g (1.3 mmol)、りん酸 0.11 g (1.3 mmol) を仕込み、攪拌しながら 30 分間加熱還流し、重合物を完全に溶解させた。内温を 90°C にした後、30% 過酸化水素水 37 g (326 mmol) を 3 時間かけて滴下した後、内温 90 ~ 92°C で 3 時間攪拌した。その後、90°C に保ったまま 25% チオ硫酸ナトリウム水溶液 34.4 g (54.4 mmol) を添加し、30 分攪拌した。過酸化水素試験紙で反応系内の過酸化水素が完全に分解されたことを確認した。内温 90°C でジオキサン 200 g を加え、生成物を晶析させ、固体をろ取りジオキサンで洗浄した。得られた固体を室温で、50% メタノール水溶液中で攪拌した後、固体をろ取りメタノールで洗浄した。更に該固体をメタノール 400 g 中で攪拌して、ろ取りメタノールで洗浄した。室温、1 ~ 2 h Pa の減圧下乾燥させることにより、末端エポキシ基含有重合体の白色固体 96.3 g を得た (収率 99%、オレフィン転化率 100%)。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$ δ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) 0.88 (3H, t, $J = 6.92$ Hz), 1.18 - 1.66 (m), 2.38 (1H, dd, $J = 2.64, 5.28$ Hz), 2.66 (1H, dd, $J = 4.29, 5.28$ Hz) 2.80-2.87 (1H, m)

融点 (T_m) 121°C、 $M_w = 2058$, $M_w/M_n = 1.84$ (GPC)

末端エポキシ基含有率 = 90% ($^1\text{H-NMR}$ から計算)

【実施例 1】

【0152】

原料の末端エポキシ基含有重合体は製造例で合成したものを使用した。

【0153】

500 mL セパラブルフラスコに KOH 16 g (245 mmol)、ポリエチレングリコール (平均分子量 400) 100 g (250 mmol)、トルエン 70 g を仕込み、110°C で 30 分攪拌した。ついで、この溶液に末端エポキシ基含有重合体 50 g (M_n 1120 として 45 mmol) を加え、110°C にて 8 時間攪拌した。その後、1 モル/L 塩酸水溶液を添加し反応を停止させ、更にアセトンを加えて反応生成物を晶析させた後、固体をろ取した。得られた固体を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液とアセトンの混合溶液で攪拌洗浄し、更にアセトン水溶液で 1 回、アセトンで 2 回攪拌洗浄した後、固体をろ取した。その後室温にて減圧下乾燥させることにより、エポキシ転化率 100% で、対応するビニナル置換型官能基含有重合体 (一般式 (I) において A: エチレンの重合により形成される基 ($M_w = 2015$)、Z: 水素原子、X、Y の一方が水酸基、他方がポリエチレングリコール基 (平均分子量 400)) の白色固体 60 g を得た。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$ δ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) 0.87 (t, 3H, $J = 6.9$ Hz), 0.95-1.58 (m), 3.30 (dd, 1H, $J = 7.6, 9.9$ Hz), 3.46 (dd, 1H, $J = 3.3, 9.9$ Hz), 3.53-3.77 (m)

融点 (T_m) = 121°C

【実施例 2】

【0154】

実施例 1 において、平均分子量 400 のポリエチレングリコールの代わりに 2-メトキシエタノールを用いた以外は実施例 1 と同様の方法により反応を行い、エポキシ転化率 100% で、対応するビニナル置換型官能基含有重合体 (一般式 (I) において A: エチレンの重合により形成される基 ($M_w = 2015$)、Z: 水素原子、X、Y の一方が水酸基、他方が 2-メトキシエトキシ基) を得た。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$ δ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) 0.88 (t, 3H, $J = 6.9$ Hz), 0.96-1.63 (m), 3.30 (dd, 1H, $J = 7.6, 9.9$ Hz), 3.33 (s, 3H), 3.47 (dd, 1H, $J = 3.3, 9.9$ Hz), 3.47-3.54 (m, 2H) 3.58-3.64 (m, 2H) 3.67-3.77 (m, 1H)

融点 (T_m) = 121 $^\circ\text{C}$

【実施例 3】

【0155】

実施例 1 において、平均分子量 400 のポリエチレングリコールの代わりにテトラエチレングリコールを用いた以外は実施例 1 と同様の方法により反応を行い、エポキシ転化率 100% で、対応するビシナル置換型官能基含有重合体（一般式 (I) において A: エチレンの重合により形成される基 ($M_w = 2015$)、Z: 水素原子、X、Y の一方が水酸基、他方が 1,1-ヒドロキシー-3,6,9-トリオキサウンデシルオキシ基) を得た。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$ δ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) 0.88 (t, 3H, $J = 6.9$ Hz), 0.97-1.60 (m), 3.30 (dd, 1H, $J = 7.3, 9.9$ Hz), 3.47 (dd, 1H, $J = 3.3, 9.9$ Hz), 3.53-3.77 (m, 17H)

融点 (T_m) = 120 $^\circ\text{C}$

【実施例 4】

【0156】

実施例 1 において、平均分子量 400 のポリエチレングリコールの代わりに平均分子量 600 のポリエチレングリコールを用いた以外は実施例 1 と同様の方法により反応を行い、エポキシ転化率 100% で、対応するビシナル置換型官能基含有重合体（一般式 (I) において A: エチレンの重合により形成される基 ($M_w = 2015$)、Z: 水素原子、X、Y の一方が水酸基、他方がポリエチレングリコール基（平均分子量 600）) を得た。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$ δ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) 0.88 (t, 3H, $J = 6.9$ Hz), 0.96-1.77 (m), 3.30 (dd, 1H, $J = 7.6, 9.9$ Hz), 3.47 (dd, 1H, $J = 3.3, 9.9$ Hz), 3.38-3.80 (m)

融点 (T_m) = 121 $^\circ\text{C}$

【実施例 5】

【0157】

実施例 1 において、平均分子量 400 のポリエチレングリコールの代わりに平均分子量 1000 のポリエチレングリコールを用いた以外は実施例 1 と同様の方法により反応を行い、エポキシ転化率 100% で、対応するビシナル置換型官能基含有重合体（一般式 (I) において A: エチレンの重合により形成される基 ($M_w = 2015$)、Z: 水素原子、X、Y の一方が水酸基、他方がポリエチレングリコール基（平均分子量 1000）) を得た。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$ δ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) 0.88 (t, 3H, $J = 6.9$ Hz), 0.95-1.80 (m), 3.30 (dd, 1H, $J = 7.6, 9.9$ Hz), 3.46 (dd, 1H, $J = 3.3, 9.9$ Hz), 3.37-3.79 (m)

融点 (T_m) = 121 $^\circ\text{C}$

【実施例 6】

【0158】

実施例 1 において、平均分子量 400 のポリエチレングリコールの代わりに平均分子量 400 のポリプロピレングリコールを用いた以外は実施例 1 と同様の方法により反応を行い、エポキシ転化率 100% で、対応するビシナル置換型官能基含有重合体（一般式 (I) において A: エチレンの重合により形成される基 ($M_w = 2015$)、Z: 水素原子、X、Y の一方が水酸基、他方がポリプロピレングリコール基（平均分子量 400）) を得た。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$ δ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) 0.88 (t, 3H, $J = 6.6$ Hz), 0.95-1.57 (m), 3.18-3.74 (m), 3.78-3.93 (m, 1H)

融点 (T_m) = 121 $^\circ\text{C}$

【実施例 7】

【0159】

実施例 1 において、平均分子量 400 のポリエチレングリコールの代わりに平均分子量 1000 のポリプロピレングリコールを用いた以外は実施例 1 と同様の方法により反応を行い、エポキシ転化率 100% で、対応するビシナル置換型官能基含有重合体（一般式（I）において A：エチレンの重合により形成される基（ $M_w = 2015$ ）、Z：水素原子、X、Y の一方が水酸基、他方がポリプロピレングリコール基（平均分子量 1000））を得た。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$ δ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) 0.88 (t, 3H, $J = 6.6$ Hz), 0.95-1.58 (m), 3.17-3.73 (m), 3.78-3.93 (m, 1H)

融点 (T_m) = 121 °C

【実施例 8】

【0160】

50 mL フラスコに、実施例 1 で使用したのと同じ末端エポキシ基含有重合体 0.85 g (M_n 1120 として 0.75 mmol)、ジエタノールアミン 0.50 g (4.8 mmol)、トルエン 1.5 g を仕込み、120 °C にて 8 時間攪拌した。その後、水を添加し反応を停止させ、更にアセトンを加え、反応生成物を晶析させ、固体をろ取した。得られた固体をアセトン水溶液で 1 回、更にアセトンで 3 回攪拌洗浄した後、固体をろ取した。その後、室温にて減圧下乾燥させることにより、エポキシ転化率 100% で、対応するビシナル置換型官能基含有重合体（一般式（I）において A：エチレンの重合により形成される基（ $M_w = 2015$ ）、Z：水素原子、X、Y の一方が水酸基、他方がビス（2-ヒドロキシエチル）アミノ基）の白色固体 0.86 g を得た。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$ δ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) 0.88 (t, 3H, $J = 6.6$ Hz), 0.95-1.92 (m), 2.38-2.85 (m, 6H), 3.54-3.71 (m, 5H)

融点 (T_m) = 121 °C

【実施例 9】

【0161】

実施例 8 において、ジエタノールアミンの代わりに 2-アミノエタノールを用いた以外は実施例 8 と同様の方法により反応を行い、エポキシ転化率 100% で、対応するビシナル置換型官能基含有重合体（一般式（I）において A：エチレンの重合により形成される基（ $M_w = 2015$ ）、Z：水素原子、X、Y の一方が水酸基、他方が 2-ヒドロキシエチルアミノ基）を得た。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$ δ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) 0.88 (t, 3H, $J = 6.6$ Hz), 0.97-1.73 (m), 2.50-2.63 (m, 1H), 2.72-2.88 (m, 3H), 2.62-2.73 (m, 3H)

融点 (T_m) = 121 °C

【実施例 10】

【0162】

実施例 8 において、ジエタノールアミンの代わりにアニリンを用いた以外は実施例 8 と同様の方法により反応を行い、エポキシ転化率 100% で、対応するビシナル置換型官能基含有重合体（一般式（I）において A：エチレンの重合により形成される基（ $M_w = 2015$ ）、Z：水素原子、X、Y の一方が水酸基、他方がフェニルアミノ基）を得た。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$ δ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) 0.88 (t, 3H, $J = 6.9$ Hz), 0.96-1.62 (m), 3.01 (dd, 1H, $J = 7.6, 12.9$ Hz), 3.23 (dd, 1H, $J = 3.3, 12.9$ Hz), 3.73-3.85 (m, 1H), 6.56-6.72 (m, 3H), 7.05-7.17 (m, 2H)

融点 (T_m) = 121 °C

【実施例 11】

【0163】

実施例 8 において、ジエタノールアミンの代わりに m-アミノフェノールを用いた以外は実施例 8 と同様の方法により反応を行い、エポキシ転化率 100% で、対応するビシナル置換型官能基含有重合体（一般式（I）において A：エチレンの重合により形成される基（ $M_w = 2015$ ）、Z：水素原子、X、Y の一方が水酸基、他方が 3-ヒドロキシフ

エニルアミノ基)を得た。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$ δ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) 0.88 (t, 3H, $J = 6.6$ Hz), 0.97-1.69 (m), 2.98 (dd, 1H, $J = 8.2, 12.5$ Hz), 3.20 (dd, 1H, $J = 3.0, 12.5$ Hz), 3.70-3.83 (m, 1H), 6.06-6.27 (m, 3H), 6.96 (t, 1H, $J = 7.9$ Hz)

融点 (T_m) = 121 $^{\circ}\text{C}$

【実施例 1 2】

【0 1 6 4】

実施例 8 において、ジエタノールアミンの代わりに p, p' -メチレンジアニリンを用いた以外は実施例 8 と同様の方法により反応を行い、エポキシ転化率 1 0 0 % で、対応するビシナル置換型官能基含有重合体 (一般式 (I) において A : エチレンの重合により形成される基 ($M_w = 2 0 1 5$), Z : 水素原子、X、Y の一方が水酸基、他方が 4 - (4 - アミノフェニルメチル) フェニルアミノ基) を得た。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$ δ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) 0.88 (t, 3H, $J = 6.6$ Hz), 0.95-1.61 (m), 2.98 (dd, 1H, $J = 7.6, 12.9$ Hz), 3.20 (dd, 1H, $J = 4.0, 12.9$ Hz), 3.72 (s, 2H), 3.60-3.74 (m, 1H), 6.50-6.59 (m, 4H), 6.88-6.98 (m, 4H)

融点 (T_m) = 121 $^{\circ}\text{C}$

【実施例 1 3】

【0 1 6 5】

実施例 8 において、ジエタノールアミンの代わりにエチレンジアミンを用いた以外は実施例 8 と同様の方法により反応を行い、エポキシ転化率 1 0 0 % で、対応するビシナル置換型官能基含有重合体 (一般式 (I) において A : エチレンの重合により形成される基 ($M_w = 2 0 1 5$), Z : 水素原子、X、Y の一方が水酸基、他方が 2 - アミノエチルアミノ基) を得た。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$ δ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) 0.88 (t, 3H, $J = 6.9$ Hz), 0.96-1.61 (m), 3.05-3.97 (m, 7H)

融点 (T_m) = 121 $^{\circ}\text{C}$

【実施例 1 4】

【0 1 6 6】

実施例 8 において、ジエタノールアミンの代わりにトリエチレンテトラミンを用いた以外は実施例 8 と同様の方法により反応を行い、エポキシ転化率 1 0 0 % で、対応するビシナル置換型官能基含有重合体 (一般式 (I) において A : エチレンの重合により形成される基 ($M_w = 2 0 1 5$), Z : 水素原子、X、Y の一方が水酸基、他方が 8 - アミノ - 3, 6 - ジアザオクチルアミノ基) を得た。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$ δ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) 0.88 (t, 3H, $J = 6.9$ Hz), 0.92-1.57 (m), 3.03-3.94 (m, 15H)

融点 (T_m) = 122 $^{\circ}\text{C}$

【実施例 1 5】

【0 1 6 7】

実施例 8 において、ジエタノールアミンの代わりにテトラエチレンペンタミンを用いた以外は実施例 8 と同様の方法により反応を行い、エポキシ転化率 1 0 0 % で、対応するビシナル置換型官能基含有重合体 (一般式 (I) において A : エチレンの重合により形成される基 ($M_w = 2 0 1 5$), Z : 水素原子、X、Y の一方が水酸基、他方が 1 1 - アミノ - 3, 6, 9 - トリアザウンデシルアミノ基) を得た。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$ δ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) 0.88 (t, 3H, $J = 6.6$ Hz), 0.94-1.63 (m), 2.92-3.85 (m, 19H)

融点 (T_m) = 123 $^{\circ}\text{C}$

【実施例 1 6】

【0 1 6 8】

実施例 8 において、ジエタノールアミンの代わりにトリス (2 - アミノエチル) アミンを用いた以外は実施例 8 と同様の方法により反応を行い、エポキシ転化率 1 0 0 % で、対応するビシナル置換型官能基含有重合体 (一般式 (I) において A : エチレンの重合により形成される基 ($M_w = 2 0 1 5$), Z : 水素原子、X、Y の一方が水酸基、他方が N, N - ビス (2 - アミノエチル) - 2 - アミノエチルアミノ基) を得た。物性は以下の通り

$^1\text{H-NMR}$ δ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) 0.88 (t, 3H, $J = 6.9$ Hz), 0.93-1.65 (m), 2.82-3.65 (m, 15H)
融点 (T_m) = 120 $^{\circ}\text{C}$

【実施例 17】

【0169】

実施例 8 において、ジエタノールアミンの代わりに分子量約 400 のポリオキシプロピレンジアミン（両末端がアミンのポリオキシプロピレン、ジェファーミン D400（登録商標））を用いて反応温度を 150 $^{\circ}\text{C}$ とした以外は実施例 8 と同様の方法により反応を行い、エポキシ転化率 100% で、対応するビシナル置換型官能基含有重合体（一般式 (I) において A: エチレンの重合により形成される基 ($M_w = 2015$)、Z: 水素原子、X、Y の一方が水酸基、他方が ω -アミノ（ポリオキシプロピレン）アミノ基）を得た。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$ δ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) 0.88 (t, 3H, $J = 6.9$ Hz), 0.96-1.83 (m), 3.24-3.92 (m)
融点 (T_m) = 121 $^{\circ}\text{C}$

【実施例 18】

【0170】

1000 ml セパラブルフラスコに製造例で得られた片末端二重結合含有重合体 100 g (M_n 850 として、ビニル基 108 mmol)、トルエン 300 g、 Na_2WO_4 1.79 g (5.4 mmol)、 $\text{CH}_3(\text{nC}_8\text{H}_{17})_3\text{NH}_2\text{SO}_4$ 1.27 g (2.7 mmol)、りん酸 0.23 g (2.7 mmol) を仕込み、撹拌しながら 30 分間加熱還流し、重合物を完全に溶解させた。内温を 90 $^{\circ}\text{C}$ にした後、30% 過酸化水素水 37 g (326 mmol) を 3 時間かけて滴下した後、内温 90~92 $^{\circ}\text{C}$ で 3 時間撹拌した。反応混合物を $^1\text{H-NMR}$ で測定することにより、末端オレフィンが 100%、エポキシ基に変性していることを確認した。その後、90 $^{\circ}\text{C}$ に保ったまま 25% チオ硫酸ナトリウム水溶液 34.4 g (54.4 mmol) を添加し、30 分撹拌した。過酸化水素試験紙で反応系内の過酸化水素が完全に分解されたことを確認した。内温 80 $^{\circ}\text{C}$ に冷却後、2-プロパノールを 30 分かけてゆっくり加えながら生成物を晶析させ、そのスラリー液を 65 $^{\circ}\text{C}$ で 1 時間撹拌した後、固体をろ取り、2-プロパノールで洗浄した。得られた固体を室温で、50% メタノール水溶液中で撹拌、固体をろ取りメタノールで洗浄した。更に該固体をメタノール 400 g 中で撹拌して、ろ取りメタノールで洗浄した。60 $^{\circ}\text{C}$ 、1~2 h Pa の減圧下乾燥させることにより、一般式 (I) において X、Y 両方とも水酸基である重合体（A: エチレンの重合により形成される基 ($M_w = 2015$)、Z: 水素原子）の白色固体 106.6 g を得た（収率 99%、片末端二重結合含有重合体転化率 100%）。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$ δ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) 0.89 (3H, t, $J = 6.92$ Hz), 1.05 - 1.84 (m), 2.39 (2H, m), 3.41 (1H, dd, $J = 5.94, 9.89$ Hz) 3.57- 3.63 (1H, m)
融点 (T_m) 122 $^{\circ}\text{C}$ 、硬度（針入度）0 mm、熔融粘度 214 cP (140 $^{\circ}\text{C}$)

、軟化点 129 $^{\circ}\text{C}$ 、5% 減量温度 297 $^{\circ}\text{C}$ (Thermogravimetric Analysis(TGA))

【実施例 19】

【0171】

50 ml フラスコに、実施例 2 で得られたビシナル置換型官能基含有重合体（一般式 (I) において A: エチレンの重合により形成される基 ($M_w = 2015$)、Z: 水素原子、X、Y の一方が水酸基、他方が 2-メトキシエトキシ基) 828 mg と無水コハク酸 695 mg、ピリジン 417 mg、トルエン 5.0 g を仕込み、110 $^{\circ}\text{C}$ にて 6 時間撹拌した。その後、1 N 塩酸を添加し反応を停止させ、更にアセトンを加え、反応生成物を晶析させ、固体をろ取した。得られた固体をアセトン水溶液で 2 回、更にアセトンで 3 回撹拌洗浄した後、固体をろ取した。その後、室温にて減圧下乾燥させることにより、水酸基転化率 100% で、対応するビシナル置換型官能基含有重合体（一般式 (I) において A: エチレンの重合により形成される基 ($M_w = 2015$)、Z: 水素原子、X、Y の一方が 3-カルボキシプロピオニルオキシ基、他方が 2-メトキシエトキシ基) の固体 7

2 7 m g を得た。物性は以下の通り。

$^1\text{H-NMR}$ δ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) 0.88 (t, 3H, $J = 6.6$ Hz), 0.96-1.62 (m), 2.61 (s, 4H), 3.34 (s, 3H), 3.46-3.58 (m, 6H), 4.92-5.04 (m, 1H)

融点 (T_m) = 1 2 1 $^{\circ}\text{C}$

【産業上の利用可能性】

【0 1 7 2】

本発明のビシナル置換型官能基含有重合体は、例えば従来の材料より耐熱性の高いワックス系材料として塗料改質剤、艶出し剤、天然ワックス用配合剤として有用であり、また、樹脂の成型加工性改良剤として樹脂成型用離型剤、ゴム加工助剤、繊維加工助剤として有用である。更に、紙質向上剤、インキ用耐摩耗性向上剤、ホットメルト添加剤、電気絶縁剤、ポリオレフィンフィルム用防曇剤、トナー用離型剤、顔料分散剤、塩化ビニル樹脂用滑剤としても有用である。

【書類名】要約書

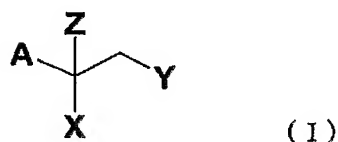
【要約】

【課題】新規なビシナル置換型官能基含有重合体およびその用途を提供すること。

【解決手段】

(1) 一般式 (I) で示されるビシナル置換型官能基含有重合体。

【化1】



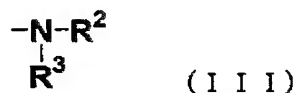
(式中、Aはエチレン等の重合により形成される基であり、GPCによる重量平均分子量が400～500000のものを表しZは水素原子、アルキル基等を表し、X、Yは、一方が水酸基、ポリアルキレングリコール基等を表し、他方は一般式 (II)、一般式 (III)、一般式 (IV) のいずれかで示される基等を表す。)

【化2】



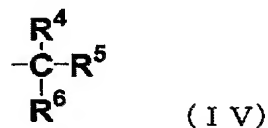
(式中、Eは酸素原子等を表し、 R^1 は水素原子、炭化水素基等を表す) で示される基、

【化3】



(式中、 R^2 , R^3 は水素原子、炭化水素基等を表す) で示される基、

【化4】



(式中、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^6$ は水素原子、炭化水素基等を表す)

(2) 前記 (1) 記載のビシナル置換型官能基含有重合体を含むトナー用離型剤、顔料分散剤、塩化ビニル樹脂用滑剤。

【選択図】なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 0 2 2 9 3 0
受付番号	5 0 4 0 0 1 5 5 7 4 8
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 6 年 2 月 2 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成16年 1月30日

特願 2 0 0 4 - 0 2 2 9 3 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 8 8 7]

1. 変更年月日	2 0 0 3 年 1 1 月 4 日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号
氏 名	三井化学株式会社

DOCUMENT SEPARATOR SHEET

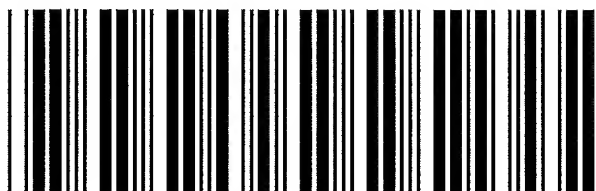
International Bureau Data Capture System



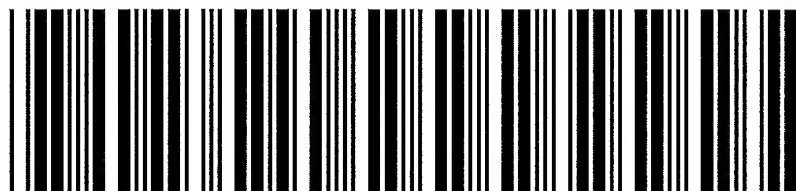
Priority Document

Recto

PCT/JP2005/000700



0020001



JP05000700

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP 2005/000700

25. 1. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 1月20日
Date of Application:

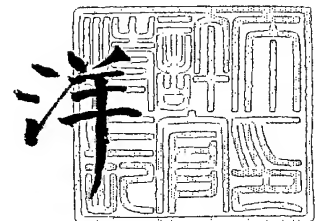
出願番号 特願2004-011610
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2004-011610]

出願人 大日本印刷株式会社
Applicant(s):

2005年 3月 3日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特2005-3017544

【書類名】 特許願
【整理番号】 K1000067
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B41M 5/30
B41M 5/40

【発明者】
【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内
【氏名】 小高 都明

【発明者】
【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内
【氏名】 家重 宗典

【発明者】
【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内
【氏名】 前田 充

【発明者】
【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内
【氏名】 廣田 憲一

【特許出願人】
【識別番号】 000002897
【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社
【代表者】 北島 義俊

【代理人】
【識別番号】 100111659
【弁理士】
【氏名又は名称】 金山 聡

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 013055
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9808512

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

基材の一方の面に耐熱滑性層を設け、該基材の他方の面に接着層、染料層を順次形成した熱転写シートにおいて、該接着層は変性ポリビニルピロリドン樹脂を含有することを特徴とする熱転写シート。

【請求項 2】

前記の変性ポリビニルピロリドン樹脂が接着層全固形分に対して 1 0 % ~ 5 0 % の割合で含有していることを特徴とする請求項 1 に記載する熱転写シート。

【請求項 3】

前記の接着層は、乾燥時の塗工量が $0.01 \sim 0.3 \text{ g/m}^2$ であることを特徴とする請求項 1 に記載する熱転写シート。

【書類名】明細書

【発明の名称】熱転写シート

【技術分野】

【0001】

本発明は、基材の一方の面に耐熱滑性層を設け、該基材の他方の面に接着層、染料層を順次形成した熱転写シートに関し、さらに詳しくは印画における転写感度が高く、被転写体への印画の際に染料層ごと転写してしまうような異常転写を防止できる熱転写シートに関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、種々の熱転写記録方法が知られているが、それらの中でも、昇華転写用染料を記録材とし、これをポリエステルフィルム等の基材上に適当なバインダーで担持させた染料層を有する熱転写シートから、昇華染料で染着可能な被転写材、例えば、紙やプラスチックフィルム等に染料受容層を形成した熱転写受像シート上に昇華染料を熱転写し、各種のフルカラー画像を形成する方法が提案されている。この場合には、加熱手段として、プリンターのサーマルヘッドによる加熱によって、3色または4色の多数の加熱量が調整された色ドットを熱転写受像シートの受容層に転移させ、該多色の色ドットにより原稿のフルカラーを再現するものである。このように形成された画像は、使用する色材が染料であることから、非常に鮮明で、かつ透明性に優れているため、得られる画像は中間色の再現性や階調性に優れ、従来のオフセット印刷やグラビア印刷による画像と同様であり、かつフルカラー写真画像に匹敵する高品質画像の形成が可能である。

【0003】

このような昇華転写による熱転写記録方式で、熱転写プリンターの印字速度の高速化が進むに従って、今までの熱転写シートでは十分な印字濃度が得られないという問題が生じてきた。また、熱転写による画像の印画物に対し、より高濃度で鮮明なものが要求されてきて、熱転写シート及びその熱転写シートから転写される昇華染料を受容して画像の形成される熱転写受像シートを改良する試みが多くなされている。例えば、熱転写シートの薄膜化により印画における転写感度の向上を試みるが行なわれているが、熱転写シートの製造時や、熱転写記録の際に、熱や圧力等により、シワが生じたり、場合によっては切断するという問題が生じる。

【0004】

また、熱転写シートの染料層における染料／樹脂（Dye／Binder）の比率を大きくして、印画濃度や印画における転写感度の向上を試みることを行なったが、巻き取り保管中に熱転写シートの裏面側の耐熱滑性層へ染料が移行し、その移行した染料が巻き返した時に、他の色の染料層等へ再転移し（キックバック）、この汚染された層を受像シートへ熱転写すると、指定された色と異なる色相になったり、いわゆる地汚れが生じたりする。熱転写シート側ではなく、熱転写プリンターにおいて、画像形成時の熱転写の際、高エネルギーをかけることを行なったが、染料層と受容層とが融着し、いわゆる異常転写が生じやすくなる。その異常転写を防止するため、受容層に多量の離型剤を添加すると、画像のにじみ・地汚れ等が生じる。

【0005】

また、先行技術として、特許文献1にポリビニルピロリドンの主成分とし、染料転写効率を高める成分として、ポリビニルアルコールを混合使用した親水性バリアー／下塗り層を染料層と支持体との間に設けた熱転写シートが開示されている。このポリビニルピロリドンは異常転写を防止し、印画時の粘着を防止するためのものであり、ポリビニルアルコールは転写感度を向上させる機能をもったものであり、ポリビニルピロリドンが転写感度を向上させることについて、記載がない。

【0006】

また、本出願人は特許文献2において、ポリビニルピロリドンを含有する染料層プライマー層を用いることで、熱転写における高感度化、異常転写に効果を有することを記載し

ているが、ポリビニルピロリドンの有する吸湿性により、特に高温高湿下で、プライマー層の接着性が低下し、熱転写時に染料層が受像シートの受容層に層ごと取られてしまったり、あるいはプライマー層と染料層との混ざり合いからと考えられる染料層側に受容層が層ごと取られてしまうような問題が生じてしまう。

【0007】

上記のように、熱転写の印字速度の高速化に対応し、また熱転写画像の高濃度、高品質の要求に対応して、熱転写プリンター側の調節や使用する熱転写シート及び熱転写受像シートの熱転写記録材料の調節を行なったが、十分な印字濃度が得られなかったり、熱転写の際に異常転写が生じたり、その他問題が生じたり、十分に満足できる品質の印画物が得られない状況である。

【特許文献1】特公平7-102746号公報

【特許文献2】特願平14-181812号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

したがって、上記のような課題を解決するために、本発明は、熱転写の印字速度の高速化や、熱転写画像の高濃度、高品質の要求に対応し、印画における転写感度が向上し、高温高湿下におけるような環境下でも異常転写やシワ等の発生を防止した熱転写シートを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

請求項1に記載の発明は、基材の一方の面に耐熱滑性層を設け、該基材の他方の面に接着層、染料層を順次形成した熱転写シートにおいて、該接着層は変性ポリビニルピロリドン樹脂を含有することを特徴とする。

【0010】

請求項2の発明は、請求項1に記載の変性ポリビニルピロリドン樹脂が接着層全固形分に対して10%～50%の割合で含有していることを特徴とする。請求項3の発明は、請求項1に記載の接着層は、乾燥時の塗工量が0.01～0.3 g/m²であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0011】

本発明は、基材の一方の面に耐熱滑性層を設け、該基材の他方の面に接着層、染料層を順次形成した熱転写シートにおいて、該接着層は変性ポリビニルピロリドン樹脂を含有しているために、ポリビニルピロリドン樹脂の吸湿性が高く、耐湿性が低い点を、酢酸ビニルやスチレン等のポリマーと共重合させた変性ポリビニルピロリドン樹脂の耐湿性を有する点で補うことにより、高温高湿下におけるような環境下でも染料層と基材との接着性を高めることができ、異常転写等を防止できた。また、接着層にポリビニルピロリドンの直鎖状重合体と、酢酸ビニルやスチレン等のポリマーと共重合した変性ポリビニルピロリドン樹脂を有することが好ましく、それにより、熱転写の際の異常転写もなく、転写感度が大幅に向上し、高エネルギーを印加しなくても、高濃度の熱転写画像が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

図1に本発明の熱転写シートである一つの実施の最良の形態を示し、基材1の一方の面にサーマルヘッドの滑り性を良くし、かつスティッキングを防止する耐熱滑性層4を設け、基材1の他方の面に直鎖状重合体のポリビニルピロリドン樹脂と、変性ポリビニルピロリドン樹脂を混合して含有する接着層2、染料層3を順次形成した構成である。

【0013】

以下、本発明の熱転写シートを構成する各層毎に詳述する。

(基材)

本発明で用いる熱転写シートの基材1としては、従来公知のある程度の耐熱性と強度を

有するものであればいずれのものでも良く、例えば、 $0.5 \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度の厚さのポリエチレンテレフタレートフィルム、1,4-ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリフェニレンサルフィドフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリサルホンフィルム、アラミドフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、セロハン、酢酸セルロース等のセルロース誘導体、ポリエチレンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ナイロンフィルム、ポリイミドフィルム、アイオノマーフィルム等が挙げられる。

【0014】

上記基材において、接着層、染料層を形成する面に、接着処理を施すことがよく行なわれている。上記基材のプラスチックフィルムはその上に接着層を塗布して形成する場合、塗布液の濡れ性、接着性等が不足しやすいので、接着処理を施すものである。その接着処理としては、コロナ放電処理、火炎処理、オゾン処理、紫外線処理、放射線処理、粗面化処理、化学薬品処理、プラズマ処理、低温プラズマ処理、プライマー処理、グラフト化処理等公知の樹脂表面改質技術をそのまま適用することができる。また、それらの処理を二種以上を併用することもできる。上記のプライマー処理は、例えばプラスチックフィルムの溶融押出しの成膜時に、未延伸フィルムにプライマー液を塗布し、その後に延伸処理して行なうことができる。

【0015】

さらに、上記の基材の接着処理として、基材と接着層との間にプライマー層を塗工して形成することも可能である。そのプライマー層は、以下に示すような樹脂から形成することができる。ポリエステル系樹脂、ポリアクリル酸エステル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、スチレンアクリレート系樹脂、ポリアクリルアミド系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂やポリビニルアルコール樹脂等のビニル系樹脂、ポリビニルアセトアセタールやポリビニルブチラール等のポリビニルアセタール系樹脂等が挙げられる。但し、本発明の基材上に接着層、染料層を順次形成した熱転写シートにおいて、接着層の基材への接着性が十分に高いものであり、上記プライマー層を設けずに、基材上に直接、接着層を設けることが可能である。

【0016】

(接着層)

本発明の熱転写シートにおける基材と染料層との間に設ける接着層2は、変性ポリビニルピロリドン樹脂を含有するものである。その変性ポリビニルピロリドン樹脂は、N-ビニルピロリドン系モノマーと他のモノマーとの共重合体である。なお、共重合形態は、ランダム共重合、ブロック共重合、グラフト共重合等特に限定されるものではない。上記のN-ビニルピロリドン系モノマーとは、N-ビニルピロリドン（N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニル-4-ピロリドン等）及びその誘導体を言うものであって、誘導体としては、例えばN-ビニル-3-メチルピロリドン、N-ビニル-5-メチルピロリドン、N-ビニル-3,3,5-トリメチルピロリドン、N-ビニル-3-ベンジルピロリドン等のピロリドン環に置換基を有するものが挙げられる。

【0017】

N-ビニルピロリドン系モノマーと共重合するモノマー成分は、下記のようなビニル重合性モノマーが挙げられる。例えば（メタ）アクリル酸、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル系モノマー、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、ビニルアルコール、スチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、塩化ビニリデン、四ふっ化エチレン、ふっ化ビニリデン等が挙げられる。特に、酢酸ビニルやスチレンのモノマーとN-ビニルピロリドン系モノマーとの共重合体が、耐湿性を有し、特に高温高湿下での染料層と基材との接着性を向上させることができるので、好ましく用いられる。上記のような変性ポリビニルピロリドン樹脂において、N

ービニルピロリドン系モノマー成分と、共重合する他のモノマー成分との割合は、モル比で10%～80%（Nービニルピロリドン系モノマー成分/Nービニルピロリドン系モノマー成分+共重合する他のモノマー成分）程度である。

【0018】

変性ポリビニルピロリドン樹脂は接着層全固形分に対して10%～50%の割合で含有していることが好ましく、これにより、直鎖状重合体のポリビニルピロリドン樹脂単独の場合よりも、特に高温高湿下での染料層と基材との接着性が向上する。変性ポリビニルピロリドン樹脂の含有割合が上記範囲よりも少ないと、高温高湿下での染料層と基材との接着性が低下し、異常転写等が生じやすい。また、一方で、変性ポリビニルピロリドン樹脂の含有割合が上記範囲よりも多いと、常温下などにおける染料層と基材との接着性が低下してくる。

【0019】

接着層は、上記の変性ポリビニルピロリドン樹脂とその他の樹脂により構成される。そのその他の樹脂としては、ポリビニルピロリドン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、セルロース誘導体等が挙げられ、そのポリビニルピロリドン樹脂としては、Nービニルー2ーピロリドン、Nービニルー4ーピロリドン等のビニルピロリドンの単独重合体（ホモポリマー）またはこれらの共重合体が挙げられる。特に直鎖状重合体のポリビニルピロリドン樹脂が印画における転写感度の向上に効果が高く、かつ染料層と基材との接着性があり、好ましく用いられる。ポリビニルピロリドン樹脂は、フィッケンチャーの公式におけるK値で、60以上のものを使用することが好ましく、特にKー60～Kー120のグレードが使用でき、数平均分子量では、30,000～280,000程度のものである。上記K値が60未満のポリビニルピロリドン樹脂を用いると、印画における転写感度の向上の効果が薄くなる。

【0020】

接着層は、上記に挙げた変性ポリビニルピロリドン樹脂と、また直鎖状重合体のポリビニルピロリドン樹脂を混合したりして、必要に応じて添加剤を加えたものを、水、アルコール類の水系溶媒や有機溶剤に溶解または分散させた塗工液を調整し、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、グラビア版を用いたりバースロールコーティング法等の公知の塗工手段を用いて形成することができる。このように形成される接着層は、乾燥時の塗工量で0.01～0.3 g/m²程度であり、望ましくは0.05～0.15 g/m²である。その塗工量が少ないと、基材の凹凸を埋めきれず、未塗布部分が生じて、この部分がきっかけとなって、熱転写時に染料層が受像シートの受容層側に取られる異常転写が生じやすい。また、接着層の塗工量が上記範囲よりも多いと、染料層塗工時に接着層と染料層とが混ざり合いやすくなり、熱転写時に受容層が染料層側に取られやすくなる。

【0021】

（染料層）

本発明の熱転写シートは、一方の面に耐熱滑性層を設けた基材の他方の面に接着層を介して、染料層3を設けたものである。該染料層は1色の単一層で構成したり、あるいは色相の異なる染料を含む複数の染料層を、同一基材の同一面に面順次に、繰り返し形成することも可能である。染料層は、熱移行性染料を任意のバインダーにより担持してなる層である。使用する染料としては、熱により、溶融、拡散もしくは昇華移行する染料であって、従来公知の昇華転写型熱転写シートに使用されている染料は、いずれも本発明に使用可能であるが、色相、印字感度、耐光性、保存性、バインダーへの溶解性等を考慮して選択する。

【0022】

染料としては、例えばジアリールメタン系、トリアリールメタン系、チアゾール系、メロシアニン、ピラゾロンメチン等のメチン系、インドアニリン、アセトフェノンアゾメチン、ピラゾロアゾメチン、イミダゾルアゾメチン、イミダゾアゾメチン、ピリドンアゾメチンに代表されるアゾメチン系、キサンテン系、オキサジン系、ジシアノスチレン、トリシアノスチレンに代表されるシアノメチレン系、チアジン系、アジン系、アクリジン系、

ベンゼンアゾ系、ピリドンアゾ、チオフェンアゾ、イソチアゾールアゾ、ピロールアゾ、ピラールアゾ、イミダゾールアゾ、チアジアゾールアゾ、トリアゾールアゾ、ジズアゾ等のアゾ系、スピロピラン系、インドリノスピロピラン系、フルオラン系、ローダミンラクタム系、ナフトキノロン系、アントラキノロン系、キノフタロン系等のものが挙げられる。

【0023】

染料層のバインダーとしては、従来公知の樹脂バインダーがいずれも使用でき、好ましいものを例示すれば、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチルヒドロキシセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、酢酸セルロース、酪酸セルロース等のセルロース系樹脂、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド等のビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂、フェノキシ樹脂等が挙げられる。これらの中で、耐熱性、染料の移行性等の観点から、セルロース系樹脂、アセタール系樹脂、ブチラール系樹脂、ポリエステル系樹脂及びフェノキシ樹脂等が特に好ましい。

【0024】

また、本発明では上記の樹脂バインダーに代えて、次のような離型性グラフトコポリマーを離型剤またはバインダーとして用いることができる。この離型性グラフトコポリマーは、ポリマー主鎖にポリシロキサンセグメント、フッ化炭素セグメント、フッ化炭化水素セグメント、または長鎖アルキルセグメントから選択された少なくとも1種の離型性セグメントをグラフト重合させてなるものである。これらのうち、特に好ましいのはポリビニルアセタール樹脂からなる主鎖にポリシロキサンセグメントをグラフトさせて得られたグラフトコポリマーである。

【0025】

染料層は、上記染料、バインダーと、その他必要に応じて従来公知と同様な各種の添加剤を加えてもよい。その添加剤として、例えば、受像シートとの離型性やインキの塗工適性を向上させるために、ポリエチレンワックス等の有機微粒子や無機微粒子が挙げられる。このような染料層は、通常、適当な溶剤中に上記染料、バインダーと、必要に応じて添加剤を加えて、各成分を溶解または分散させて塗工液を調製し、その後、この塗工液を基材の上に塗布、乾燥させて形成することができる。この塗布方法は、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、グラビア版を用いたリバースロールコーティング法等の公知の手段を用いることができる。このように形成された染料層は、 $0.2 \sim 6.0 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $0.3 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ 程度の乾燥時の塗工量である。

【0026】

(耐熱滑性層)

本発明の熱転写シートは基材の一方の面に、サーマルヘッドの熱によるステッキングや印字しわ等の悪影響を防止するため、耐熱滑性層4を設ける。上記の耐熱滑性層を形成する樹脂としては、従来公知のものであればよく、例えば、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルアセトアセタール樹脂、ポリエステル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリエーテル樹脂、ポリブタジエン樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリルポリオール、ポリウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、ポリエーテルアクリレート、エポキシアクリレート、ウレタン又はエポキシのプレポリマー、ニトロセルロース樹脂、セルロースナイトレート樹脂、セルロースアセテートプロピオネート樹脂、セルロースアセテートブチレート樹脂、セルロースアセテートヒドロジェンフタレート樹脂、酢酸セルロース樹脂、芳香族ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩素化ポリオレフィン樹脂等が挙げられる。

【0027】

これらの樹脂からなる耐熱滑性層に添加あるいは上塗りする滑り性付与剤としては、リン酸エステル、シリコンオイル、グラファイトパウダー、シリコン系グラフトポリマー、フッ素系グラフトポリマー、アクリルシリコングラフトポリマー、アクリルシロキサン、アリールシロキサン等のシリコン重合体が挙げられるが、好ましくは、ポリオール、例えば、ポリアルコール高分子化合物とポリイソシアネート化合物及びリン酸エステ

ル系化合物からなる層であり、さらに充填剤を添加することがより好ましい。

【0028】

耐熱滑性層は、基材シートの上に、上記に記載した樹脂、滑り性付与剤、更に充填剤を、適当な溶剤により、溶解又は分散させて、耐熱滑性層塗工液を調整し、これを、例えば、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、グラビア版を用いたリバースロールコーティング法等の形成手段により塗工し、乾燥して形成することができる。耐熱滑性層の塗工量は、固形分で、 $0.1 \text{ g/m}^2 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ が好ましい。

【実施例 1】

【0029】

次に、実施例及び比較例を挙げて、本発明を更に詳述する。尚、文中、部又は%とあるのは、特に断りのない限り質量基準である。基材として、厚さ $4.5 \mu\text{m}$ の未処理ポリエレンテレフタレートフィルム (PET) (三菱化学ポリエステルフィルム (株) 製、ダイヤホイル K880) 上に、下記組成の接着層塗工液をグラビアコーティングにより、乾燥塗布量が 0.03 g/m^2 になるように塗布し、 110°C で1分間乾燥して接着層を形成した。

【0030】

さらに、その接着層の上に、下記組成の染料層塗工液をグラビアコーティングにより、乾燥塗布量が 0.8 g/m^2 になるように塗布、乾燥して染料層を形成し、実施例 1 の熱転写シートを作製する。尚、上記基材の他方の面に、予め下記組成の耐熱滑性層塗工液をグラビアコーティングにより、乾燥塗布量が 1.0 g/m^2 になるように塗布、乾燥して、耐熱滑性層を形成しておいた。

【0031】

<接着層組成液 A>

ポリビニルピロリドン樹脂 (K-90、ISP Ltd. 製)	9 部
酢酸ビニル変性ポリビニルピロリドン樹脂 (I-335、ISP Ltd. 製)	1 部
メチルエチルケトン	83 部
イソプロピルアルコール	83 部

【0032】

<染料層組成液 1>

C. I. ソルベントブルー 22	5.5 部
ポリビニルアセタール樹脂	3.0 部
(エスレック KS-5 積水化学工業 (株) 製)	
メチルエチルケトン	22.5 部
トルエン	68.2 部

【0033】

<耐熱滑性層組成液>

ポリビニルブチラール樹脂	13.6 部
(エスレック BX-1 積水化学工業 (株) 製)	
ポリイソシアネート硬化剤	0.6 部
(タケネート D218 武田薬品工業 (株) 製)	
リン酸エステル	0.8 部
(プライサーフ A208S 第一工業製薬 (株) 製)	
メチルエチルケトン	42.5 部
トルエン	42.5 部

【実施例 2】

【0034】

実施例 1 と同条件の PET フィルムの基材を用い、かつその基材の他方の面に、実施例 1 と同様の耐熱滑性層を予め形成しておいた。その基材の耐熱滑性層の設けられている面と反対面に、実施例 1 で使用した接着層塗工液をグラビアコーティングにより、乾燥塗布量が 0.05 g/m^2 になるように塗布、乾燥して接着層を形成した。さらに、その接着

層の上に、実施例 1 と同様に染料層を形成し、実施例 2 の熱転写シートを作製する。

【実施例 3】

【0035】

実施例 1 と同条件の PET フィルムの基材を用い、かつその基材の他方の面に、実施例 1 と同様の耐熱滑性層を予め形成しておいた。その基材の耐熱滑性層の設けられている面と反対面に、実施例 1 で使用した接着層塗工液をグラビアコーティングにより、乾燥塗布量が 0.2 g/m^2 になるように塗布、乾燥して接着層を形成した。さらに、その接着層の上に、実施例 1 と同様に染料層を形成し、実施例 3 の熱転写シートを作製する。

【実施例 4】

【0036】

実施例 1 と同条件の PET フィルムの基材を用い、かつその基材の他方の面に、実施例 1 と同様の耐熱滑性層を予め形成しておいた。その基材の耐熱滑性層の設けられている面と反対面に、下記組成の接着層塗工液をグラビアコーティングにより、乾燥塗布量が 0.06 g/m^2 になるように塗布、乾燥して接着層を形成した。さらに、その接着層の上に、実施例 1 と同様に染料層を形成し、実施例 4 の熱転写シートを作製する。

【0037】

<接着層組成液 B>

ポリビニルピロリドン樹脂 (K-90、ISP Ltd. 製)	5 部
酢酸ビニル変性ポリビニルピロリドン樹脂 (I-335、ISP Ltd. 製)	5 部
メチルエチルケトン	83 部
イソプロピルアルコール	83 部

【実施例 5】

【0038】

実施例 1 と同条件の PET フィルムの基材を用い、かつその基材の他方の面に、実施例 1 と同様の耐熱滑性層を予め形成しておいた。その基材の耐熱滑性層の設けられている面と反対面に、下記組成の接着層塗工液をグラビアコーティングにより、乾燥塗布量が 0.03 g/m^2 になるように塗布、乾燥して接着層を形成した。さらに、その接着層の上に、実施例 1 と同様に染料層を形成し、実施例 5 の熱転写シートを作製する。

【0039】

<接着層組成液 C>

ポリビニルピロリドン樹脂 (K-90、ISP Ltd. 製)	9 部
酢酸ビニル変性ポリビニルピロリドン樹脂 (S-630、ISP Ltd. 製)	1 部
メチルエチルケトン	83 部
イソプロピルアルコール	83 部

【実施例 6】

【0040】

実施例 1 と同条件の PET フィルムの基材を用い、かつその基材の他方の面に、実施例 1 と同様の耐熱滑性層を予め形成しておいた。その基材の耐熱滑性層の設けられている面と反対面に、実施例 5 で使用した接着層塗工液をグラビアコーティングにより、乾燥塗布量が 0.05 g/m^2 になるように塗布、乾燥して接着層を形成した。さらに、その接着層の上に、実施例 1 と同様に染料層を形成し、実施例 6 の熱転写シートを作製する。

【実施例 7】

【0041】

実施例 1 と同条件の PET フィルムの基材を用い、かつその基材の他方の面に、実施例 1 と同様の耐熱滑性層を予め形成しておいた。その基材の耐熱滑性層の設けられている面と反対面に、実施例 5 で使用した接着層塗工液をグラビアコーティングにより、乾燥塗布量が 0.2 g/m^2 になるように塗布、乾燥して接着層を形成した。さらに、その接着層の上に、実施例 1 と同様に染料層を形成し、実施例 7 の熱転写シートを作製する。

【実施例 8】

【0042】

実施例 1 と同条件の P E T フィルムの基材を用い、かつその基材の他方の面に、実施例 1 と同様の耐熱滑性層を予め形成しておいた。その基材の耐熱滑性層の設けられている面と反対面に、下記組成の接着層塗工液をグラビアコーティングにより、乾燥塗布量が 0.06 g/m^2 になるように塗布、乾燥して接着層を形成した。さらに、その接着層の上に、実施例 1 と同様に染料層を形成し、実施例 8 の熱転写シートを作製する。

【0043】

<接着層組成液 D>

ポリビニルピロリドン樹脂 (K-90、ISP Ltd. 製)	5 部
酢酸ビニル変性ポリビニルピロリドン樹脂 (S-630、ISP Ltd. 製)	5 部
メチルエチルケトン	83 部
イソプロピルアルコール	83 部

【実施例 9】**【0044】**

実施例 1 と同条件の P E T フィルムの基材を用い、かつその基材の他方の面に、実施例 1 と同様の耐熱滑性層を予め形成しておいた。その基材の耐熱滑性層の設けられている面と反対面に、下記組成の接着層塗工液をグラビアコーティングにより、乾燥塗布量が 0.03 g/m^2 になるように塗布、乾燥して接着層を形成した。さらに、その接着層の上に、実施例 1 と同様に染料層を形成し、実施例 9 の熱転写シートを作製する。

【0045】

<接着層組成液 E>

ポリビニルピロリドン樹脂 (K-90、ISP Ltd. 製)	9 部
スチレン変性ポリビニルピロリドン樹脂 (ANTARA430、ISP Ltd. 製)	1 部
メチルエチルケトン	83 部
イソプロピルアルコール	83 部

【実施例 10】**【0046】**

実施例 1 と同条件の P E T フィルムの基材を用い、かつその基材の他方の面に、実施例 1 と同様の耐熱滑性層を予め形成しておいた。その基材の耐熱滑性層の設けられている面と反対面に、実施例 9 で使用した接着層塗工液をグラビアコーティングにより、乾燥塗布量が 0.05 g/m^2 になるように塗布、乾燥して接着層を形成した。さらに、その接着層の上に、実施例 1 と同様に染料層を形成し、実施例 10 の熱転写シートを作製する。

【実施例 11】**【0047】**

実施例 1 と同条件の P E T フィルムの基材を用い、かつその基材の他方の面に、実施例 1 と同様の耐熱滑性層を予め形成しておいた。その基材の耐熱滑性層の設けられている面と反対面に、実施例 9 で使用した接着層塗工液をグラビアコーティングにより、乾燥塗布量が 0.2 g/m^2 になるように塗布、乾燥して接着層を形成した。さらに、その接着層の上に、実施例 1 と同様に染料層を形成し、実施例 11 の熱転写シートを作製する。

【実施例 12】**【0048】**

実施例 1 と同条件の P E T フィルムの基材を用い、かつその基材の他方の面に、実施例 1 と同様の耐熱滑性層を予め形成しておいた。その基材の耐熱滑性層の設けられている面と反対面に、下記組成の接着層塗工液をグラビアコーティングにより、乾燥塗布量が 0.06 g/m^2 になるように塗布、乾燥して接着層を形成した。さらに、その接着層の上に、実施例 1 と同様に染料層を形成し、実施例 12 の熱転写シートを作製する。

【0049】

<接着層組成液 F>

ポリビニルピロリドン樹脂 (K-90、ISP Ltd. 製)	5 部
スチレン変性ポリビニルピロリドン樹脂 (ANTARA430、ISP Ltd. 製)	

メチルエチルケトン
イソプロピルアルコール

5 部
8 3 部
8 3 部

【0050】

(比較例 1)

実施例 1 と同条件の P E T フィルムの基材を用い、かつその基材の他方の面に、実施例 1 と同様の耐熱滑性層を予め形成しておいた。その基材の耐熱滑性層の設けられている面と反対面に、下記組成の接着層塗工液をグラビアコーティングにより、乾燥塗布量が 0.06 g/m² になるように塗布、乾燥して接着層を形成した。さらに、その接着層の上に、実施例 1 と同様に染料層を形成し、比較例 1 の熱転写シートを作製する。

【0051】

<接着層組成液 G>

ポリビニルピロリドン樹脂 (K-90、ISP Ltd. 製)
メチルエチルケトン
イソプロピルアルコール

10 部
8 3 部
8 3 部

【0052】

(比較例 2)

実施例 1 と同条件の P E T フィルムの基材を用い、かつその基材の他方の面に、実施例 1 と同様の耐熱滑性層を予め形成しておいた。その基材の耐熱滑性層の設けられている面と反対面に、下記組成の接着層塗工液をグラビアコーティングにより、乾燥塗布量が 0.06 g/m² になるように塗布、乾燥して接着層を形成した。さらに、その接着層の上に、実施例 1 と同様に染料層を形成し、比較例 2 の熱転写シートを作製する。

【0053】

<接着層組成液 H>

ポリビニルピロリドン樹脂 (K-90、ISP Ltd. 製)
酢酸ビニル変性ポリビニルピロリドン樹脂 (I-335、ISP Ltd. 製)

9.5 部
0.5 部

メチルエチルケトン
イソプロピルアルコール

8 3 部
8 3 部

【0054】

(比較例 3)

実施例 1 と同条件の P E T フィルムの基材を用い、かつその基材の他方の面に、実施例 1 と同様の耐熱滑性層を予め形成しておいた。その基材の耐熱滑性層の設けられている面と反対面に、実施例 1 で使用した接着層塗工液をグラビアコーティングにより、乾燥塗布量が 0.35 g/m² になるように塗布、乾燥して接着層を形成した。さらに、その接着層の上に、実施例 1 と同様に染料層を形成し、比較例 3 の熱転写シートを作製する。

【0055】

(比較例 4)

実施例 1 と同条件の P E T フィルムの基材を用い、かつその基材の他方の面に、実施例 1 と同様の耐熱滑性層を予め形成しておいた。その基材の耐熱滑性層の設けられている面と反対面に、下記組成の接着層塗工液をグラビアコーティングにより、乾燥塗布量が 0.06 g/m² になるように塗布、乾燥して接着層を形成した。さらに、その接着層の上に、実施例 1 と同様に染料層を形成し、比較例 4 の熱転写シートを作製する。

【0056】

<接着層組成液 I>

ポリビニルピロリドン樹脂 (K-90、ISP Ltd. 製)
酢酸ビニル変性ポリビニルピロリドン樹脂 (I-335、ISP Ltd. 製)

2.5 部
7.5 部

メチルエチルケトン
イソプロピルアルコール

8 3 部
8 3 部

【0057】

(比較例5)

実施例1と同条件のPETフィルムの基材を用い、かつその基材の他方の面に、実施例1と同様の耐熱滑性層を予め形成しておいた。その基材の耐熱滑性層の設けられている面と反対面に、下記組成の接着層塗工液をグラビアコーティングにより、乾燥塗布量が0.06 g/m²になるように塗布、乾燥して接着層を形成した。さらに、その接着層の上に、実施例1と同様に染料層を形成し、比較例5の熱転写シートを作製する。

【0058】

<接着層組成液J>

ポリビニルピロリドン樹脂 (K-90、ISP Ltd. 製)	9.5部
酢酸ビニル変性ポリビニルピロリドン樹脂 (S-630、ISP Ltd. 製)	0.5部
メチルエチルケトン	83部
イソプロピルアルコール	83部

【0059】

(比較例6)

実施例1と同条件のPETフィルムの基材を用い、かつその基材の他方の面に、実施例1と同様の耐熱滑性層を予め形成しておいた。その基材の耐熱滑性層の設けられている面と反対面に、実施例5で使用した接着層塗工液をグラビアコーティングにより、乾燥塗布量が0.35 g/m²になるように塗布、乾燥して接着層を形成した。さらに、その接着層の上に、実施例1と同様に染料層を形成し、比較例6の熱転写シートを作製する。

【0060】

(比較例7)

実施例1と同条件のPETフィルムの基材を用い、かつその基材の他方の面に、実施例1と同様の耐熱滑性層を予め形成しておいた。その基材の耐熱滑性層の設けられている面と反対面に、下記組成の接着層塗工液をグラビアコーティングにより、乾燥塗布量が0.06 g/m²になるように塗布、乾燥して接着層を形成した。さらに、その接着層の上に、実施例1と同様に染料層を形成し、比較例7の熱転写シートを作製する。

【0061】

<接着層組成液K>

ポリビニルピロリドン樹脂 (K-90、ISP Ltd. 製)	2.5部
酢酸ビニル変性ポリビニルピロリドン樹脂 (S-630、ISP Ltd. 製)	7.5部
メチルエチルケトン	83部
イソプロピルアルコール	83部

【0062】

(比較例8)

実施例1と同条件のPETフィルムの基材を用い、かつその基材の他方の面に、実施例1と同様の耐熱滑性層を予め形成しておいた。その基材の耐熱滑性層の設けられている面と反対面に、下記組成の接着層塗工液をグラビアコーティングにより、乾燥塗布量が0.06 g/m²になるように塗布、乾燥して接着層を形成した。さらに、その接着層の上に、実施例1と同様に染料層を形成し、比較例8の熱転写シートを作製する。

【0063】

<接着層組成液L>

ポリビニルピロリドン樹脂 (K-90、ISP Ltd. 製)	9.5部
スチレン変性ポリビニルピロリドン樹脂 (ANTARA 430、ISP Ltd. 製)	0.5部
メチルエチルケトン	83部
イソプロピルアルコール	83部

【0064】

(比較例 9)

実施例 1 と同条件の P E T フィルムの基材を用い、かつその基材の他方の面に、実施例 1 と同様の耐熱滑性層を予め形成しておいた。その基材の耐熱滑性層の設けられている面と反対面に、実施例 9 で使用した接着層塗工液をグラビアコーティングにより、乾燥塗布量が 0.35 g/m^2 になるように塗布、乾燥して接着層を形成した。さらに、その接着層の上に、実施例 1 と同様に染料層を形成し、比較例 9 の熱転写シートを作製する。

【0065】

(比較例 10)

実施例 1 と同条件の P E T フィルムの基材を用い、かつその基材の他方の面に、実施例 1 と同様の耐熱滑性層を予め形成しておいた。その基材の耐熱滑性層の設けられている面と反対面に、下記組成の接着層塗工液をグラビアコーティングにより、乾燥塗布量が 0.06 g/m^2 になるように塗布、乾燥して接着層を形成した。さらに、その接着層の上に、実施例 1 と同様に染料層を形成し、比較例 10 の熱転写シートを作製する。

【0066】

<接着層組成液M>

ポリビニルピロリドン樹脂 (K-90、ISP Ltd. 製)	2.5 部
スチレン変性ポリビニルピロリドン樹脂 (ANTARA 430、ISP Ltd. 製)	7.5 部
メチルエチルケトン	83 部
イソプロピルアルコール	83 部

【0067】

上記に作製した各実施例及び比較例の熱転写シートを用いて、常温及び高温高湿下における耐熱接着性、受像シートとの接着性の各評価を以下に示す方法で行なった。

【0068】

(耐熱接着性 1)

実施例及び比較例の試料となる熱転写シートを、染料層面を上にして、台紙の上に貼り付ける（台紙と耐熱滑性層とが接する形態である。）。そして、その試料と対応する基準リボン 1（染料層の条件が同一で、基材は三菱化学ポリエステルフィルム（株）製、ダイヤホイル K 230 E の易接着処理 P E T フィルムに直接、染料層を設けたもの）を染料層面を上にして、同一台紙の異なる位置に貼り付け、試料と基準リボンの染料層面同士が重ねて接するように、台紙毎、折り返して、温度 $100 \sim 130^\circ\text{C}$ 、圧力 $34.3 \times 10^4 \text{ Pa}$ 、加圧時間 2 sec でヒートシールを行ない、両者を剥離して、試料と基準リボン 1 の各染料層の残存状態（取られた状態）を目視にて調べ、以下の基準にて、評価した。但し、実施例及び比較例の試料となる熱転写シートと基準リボン 1 の双方を、常温下放置した状態で上記ヒートシールを行う場合と、試料となる熱転写シートと基準リボン 1 の双方を、 40°C $90\% \text{ RH}$ の環境下に 16 時間放置後、上記のヒートシールを行う場合の 2 通りで調べた。

【0069】

- ：試料側に残った染料層の面積が基準リボン側に残った面積よりも大きい。
- △：試料側に残った染料層の面積と、基準リボン側に残った面積が同等である。
- ×：試料側に残った染料層の面積が基準リボン側に残った面積よりも小さい。

【0070】

(耐熱接着性 2)

実施例及び比較例の試料となる熱転写シートを、染料層面を上にして、台紙の上に貼り付ける（台紙と耐熱滑性層とが接する形態である。）。そして、その試料と対応する基準リボン 2（染料層の条件が同一で、基材は三菱化学ポリエステルフィルム（株）製、ダイヤホイル K 880 の P E T フィルムの表面に、ポリビニルピロリドン樹脂 (K-90、ISP Ltd. 製) から成る接着層（比較例 1 の接着層の条件と同等）を乾燥時 0.06 g/m^2 になるように設けたもの）を染料層面を上にして、同一台紙の異なる位置に貼り付け、試料と基準リボンの染料層面同士が重ねて接するように、台紙毎、折り返して、温

度100～130℃、圧力34.3×10⁴Pa、加圧時間2secでヒートシールを行ない、両者を剥離して、試料と基準リボン2の各染料層の残存状態（取られた状態）を目視にて調べ、上記の耐熱接着性1と同じ基準にて、評価した。但し、実施例及び比較例の試料となる熱転写シートと基準リボン2の双方を、常温下放置した状態で上記ヒートシールを行う場合と、試料となる熱転写シートと基準リボン2の双方を、40℃90%RHの環境下に16時間放置後、上記のヒートシールを行う場合の2通りで調べた。

【0071】

（受像シートとの接着性）

上記の得られた実施例及び比較例の各熱転写シートの染料層面と、オリンパス（株）製、デジタルカラープリンタ P-200専用スタンダードセットの受像シートの受像面とが接するように重ね合わせ、温度100～130℃、圧力34.3×10⁴Pa、加圧時間2secでヒートシールを行ない、両者を剥離して、試料の染料層と受像シートの受像層の剥離状態を目視にて調べ、以下の基準にて、評価した。この場合は熱転写シートと受像シートは常温下放置した状態で、上記ヒートシールを行った。

【0072】

○：染料層側に受像層が剥ぎ取られることなく、異常なし。

×：染料層側に受像層が剥ぎ取られている。

【0073】

上記の実施例及び比較例の各評価結果を、下記の表1に示す。

【表 1】

	変性ポリビニルピロリドン樹脂の添加量*1	塗工量 (g/m ²)	耐熱接着性 1		耐熱接着性 2		受像シートとの 接着性
			常温	高温 高湿	常温	高温 高湿	
実施例 1	10%	0.03	○	○	△	○	○
実施例 2	10%	0.05	○	○	○	○	○
実施例 3	10%	0.2	○	○	○	○	○
実施例 4	50%	0.06	○	○	○	○	○
実施例 5	10%	0.03	○	○	△	○	○
実施例 6	10%	0.05	○	○	○	○	○
実施例 7	10%	0.2	○	○	○	○	○
実施例 8	50%	0.06	○	○	○	○	○
実施例 9	10%	0.03	○	○	△	○	○
実施例 10	10%	0.05	○	○	○	○	○
実施例 11	10%	0.2	○	○	○	○	○
実施例 12	50%	0.06	○	○	○	○	○
比較例 1	0%	0.06	○	×	—	—	○
比較例 2	5%	0.06	○	×	△	○	○
比較例 3	10%	0.35	○	○	○	○	×
比較例 4	75%	0.06	○	○	×	○	○
比較例 5	5%	0.06	○	×	△	○	○
比較例 6	10%	0.35	○	○	○	○	×
比較例 7	75%	0.06	○	○	×	○	○
比較例 8	5%	0.06	○	×	△	○	○
比較例 9	10%	0.35	○	○	○	○	×
比較例 10	75%	0.06	○	○	×	○	○

*1；変性PVP添加量は、ポリビニルピロリドン樹脂（K-90、ISP Ltd. 製）と合わせた全体に対する添加量の割合である。

【0074】

上記の結果より、接着層に変性ポリビニルピロリドン樹脂が、接着層全固形分に対して10%～50%の割合で含有し、かつ接着層の塗工量が乾燥状態で0.05～0.2 g/m²である実施例2、3、4、6、7、8、10、11、12は、上記の耐熱接着性1、2及び受像シートとの接着性の全てについて、良好な結果となった。実施例1、5、9は接着層に変性ポリビニルピロリドン樹脂が接着層全固形分に対して10%の割合で含有し、接着層の塗工量が乾燥状態で0.03 g/m²であるが、耐熱接着性2の常温下で基準リボンと同等の接着性であるが、高温高湿下では基準リボンよりも基材と染料層との接着性は高かった。

【0075】

比較例1は、接着層に変性ポリビニルピロリドン樹脂を全く含まないもので、耐熱接着性1において、高温高湿下での染料層と基材との接着性が低下していることが判明した。比較例2、5、8は、接着層に変性ポリビニルピロリドン樹脂が接着層全固形分に対して5%の割合で含有しているが、高温高湿下での染料層と基材との接着性が低下していることが判明した。さらに、比較例3、6、9は、接着層に変性ポリビニルピロリドン樹脂が接着層全固形分に対して10%の割合で含有しているが、接着層の塗工量が乾燥状態で0

． 35 g/m²であり、その塗工量が多すぎ、染料層塗工時に接着層と染料層とが混ざり合いやすくなったためと思われる熱転写時に受容層が染料層側に取りられやすくなったことを示している。比較例 4、7、10 は、接着層に変性ポリビニルピロリドン樹脂が接着層全固形分に対して 75% の割合で含有しているが、変性ポリビニルピロリドン樹脂の含有割合が多すぎ、直鎖状重合体のポリビニルピロリドン樹脂の割合が少ないため、耐熱接着性 2 の常温下で基準リボンよりも接着性が低下している。

【図面の簡単な説明】

【0076】

【図 1】 本発明の熱転写シートである一つの実施形態を示す概略断面図である。

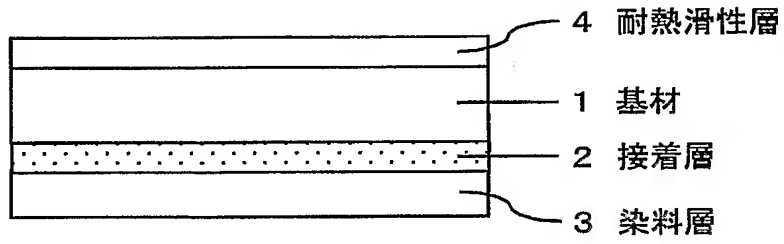
【符号の説明】

【0077】

- | | |
|---|-------|
| 1 | 基材 |
| 2 | 接着層 |
| 3 | 染料層 |
| 4 | 耐熱滑性層 |

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 熱転写の印字速度の高速化や、熱転写画像の高濃度、高品質の要求に対応し、印画における転写感度が向上し、高温高湿下におけるような環境下でも異常転写やシワ等の発生を防止した熱転写シートを提供することを目的とする。

【解決手段】 基材の一方の面に耐熱滑性層を設け、該基材の他方の面に接着層、染料層を順次形成した熱転写シートにおいて、該接着層は変性ポリビニルピロリドン樹脂を含有しているために、ポリビニルピロリドン樹脂の吸湿性が高く、耐湿性が低い点を、酢酸ビニルやスチレン等のポリマーと共重合させた変性ポリビニルピロリドン樹脂の耐湿性を有する点で補うことにより、高温高湿下におけるような環境下でも染料層と基材との接着性を高めることができ、異常転写等を防止できた。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-011610
受付番号	50400087534
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0091
作成日	平成16年 1月21日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成16年 1月20日
-------	-------------

特願 2 0 0 4 - 0 1 1 6 1 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 8 9 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号

氏 名

大日本印刷株式会社